

**Über die Bestimmung
kleiner Fluormengen
in Lebensmitteln und Wässern**

Josef Indinger



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über die Bestimmung kleiner Fluormengen in Lebensmitteln
und Wässern

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilian-Universität

zu München



vorgelegt

von

Josef I n d i n g e r

aus

Gauting bei München

April 1957

1. Berichterstatter: Prof. Dr. S.W. S o u c i .

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. B a m a n n .

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juni 1957.

Die vorliegende Arbeit wurde an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München und in der Chemischen Abteilung des Balneologischen Institutes bei der Universität München in der Zeit von April 1953 bis Juli 1956 ausgeführt.

Herrn Professor Dr. S.W. S o u c i , Direktor der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie und Vorstand der Chemischen Abteilung des Balneologischen Institutes darf ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, für verständnisvolle Förderung und Beratung sowie für die Überlassung eines Arbeitsplatzes ergebenst danken.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich weiterhin Herrn Regierungsschemierat Dr. K.-E. Q u e n t i n , stellvertretender Vorstand der Chemischen Abteilung des Balneologischen Institutes, der meine Arbeit durch wertvolle Ratschläge und durch die Bereitstellung von Hilfsmitteln stets tatkräftig unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	1
<u>Theoretischer Teil</u>	
Die Verfahren der Fluorbestimmung	
I) Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials	
A) Methoden	6
B) Störungen	8
II) Fluorbestimmung in vorbehandelten Proben	
A) Methoden	11
B) Störungen	14
<u>Experimenteller Teil</u>	
I) Qualitativer Fluornachweis	
A) Überprüfung verschiedener Nachweismethoden ...	16
B) Abtrennung des Fluors von störenden Stoffen ..	21
C) Arbeitsvorschrift	22
II) Quantitative Fluorbestimmung	
A) Maßanalytische Fluorbestimmung. Ausarbeitung eines Verfahrens zur Bestimmung von Fluor mit Thoriumnitrat und Alizarin S	25
B) Colorimetrische Fluorbestimmung	
1) Überprüfung verschiedener Verfahren	32
2) Ausarbeitung einer Fluorbestimmungsmethode mit Zirkon-Alizarin-Farblack	36
C) Arbeitsvorschrift	40
III) Fluorbestimmung in Materialien verschiedenster Herkunft und Zusammensetzung	
A) Reagentien und Filterpapier	47
B) Lebensmittel	
1) Kartoffeln	49
2) Tee	53
3) Wasser	60
Zusammenfassung	65
Anhang (Buchschrifttum)	66

E i n f ü h r u n g

Die Ermittlung kleiner Fluormengen ist eine Aufgabe, die nicht erst in neuerer Zeit die Chemiker beschäftigt. So konnte D. M o r i c h i n i 1801 Fluor im Zahnschmelz nachweisen; im Jahre 1841 machte W.I.G. K a r s t e n Angaben über den Fluorgehalt der Emser Mineralquellen und J. M i d d l e t o n und C. D a u b e n y berichteten 1845 über den Fluorgehalt von Knochen. Über das Vorkommen von Fluor in Pflanzen liegen Angaben von G. W i l s o n aus dem gleichen Jahre vor und weitere Arbeiten desselben Autors aus der Zeit um 1849/50 befaßten sich mit dem Fluorgehalt des Meerwassers. Seither hat die Bestimmung geringer Mengen Fluor immer wieder Beachtung gefunden; in den letzten Jahren hat sich jedoch das Interesse an diesem Element noch wesentlich gesteigert. Dies liegt einesteils an dem starken Anstieg, den die Verwendung fluorhaltiger Verbindungen in der Technik erfahren hat - zum anderen aber wurden die physiologischen Wirkungen des Fluors als biogenes bzw. toxisches Spurenelement bei Pflanze, Tier und Mensch mehr und mehr bekannt, was zur Einführung vorbeugender hygienischer Maßnahmen und damit zu dem Bedürfnis einer genauen Kenntnis der Fluorbilanz des menschlichen Körpers und des Fluorvorkommens in unserer Umwelt (Nahrung, Wasser, Luft) führte.

Neben der hemmenden Wirkung des Fluor-Ions auf verschiedene enzymatische Vorgänge waren es insbesondere die Zusammenhänge zwischen Fluor und der Gesundheit der menschlichen Zähne, welche die Aufmerksamkeit der Ärzte, Biologen und Chemiker erneut auf dieses Element lenkten. G.V. B l a c k ¹⁾ beschrieb 1916 eine durch gefleckten Schmelz gekennzeichnete Zahnerkrankung, die deutliche Beziehungen zum Trinkwasser zeigte, ohne daß die eigentliche Ursache festgestellt werden konnte. Dagegen wurde bereits damals auf die geringere Kariesanfälligkeit derartiger gesprenkelter Zähne hingewiesen. Als später ein übermäßiger Fluorgehalt des Trinkwassers als der die Schmelzflecken auslösende Faktor erkannt wurde ²⁾, konnte auch der Einfluß des Fluors auf die Karies eindeutig nach-

1) G.V. Black: Dent. Cosmos 58, 129 (1916); ref. bei A. Knappwost: Dtsch. med. Wschr. 81, 92 (1956).

2) H.V. Churchill: Ind. Engng. Chem. 23, 996 (1931); ref. bei K. Roholm, S. 34 (s. Anhang).

gewiesen werden. Dean und Mitarbeiter ¹⁾ zeigten, daß die Zähne von Menschen, die in Gegenden mit verhältnismäßig hohem Fluorgehalt des Trinkwassers aufgewachsen waren, in merklich geringerem Maße von Karies befallen wurden als dies in Gebieten mit normalem Fluorgehalt des Wassers der Fall war. Die weitere Erforschung der Beziehungen zwischen Fluor und Karies fand ihren Niederschlag in einem außerordentlich umfangreichen Schrifttum; sie hat auch bis heute noch nicht zu einem Abschluß geführt. Wenn auch über Einzelfragen, etwa den Mechanismus der Fluoridwirkung auf den Zahn, noch verschiedene Auffassungen bestehen, so kann doch heute als gesichert gelten, daß die Karies nicht durch eine einzige Ursache ausgelöst wird. Vielmehr hängt das Zustandekommen dieser Krankheit von einem Zusammenwirken verschiedener Faktoren ab, unter denen die Konstitution, die Ernährungsweise (bes. Kohlenhydrataufnahme) und die Mundhygiene im Vordergrund stehen. Durch die Gewährleistung einer gewissen Mindestaufnahme von Fluor kann eine deutliche Verringerung des Kariesbefalls erreicht werden, wobei als wichtigste Quelle für die Versorgung des Menschen mit Fluor unter normalen Umständen das Wasser zu gelten hat. Als Optimum für die tägliche Fluoraufnahme ist auf Grund umfangreicher experimenteller Befunde und medizinisch-statistischer Erhebungen eine Menge von 1,3 - 1,5 mg/E zu betrachten. Legt man einen durchschnittlichen Fluorgehalt der täglich aufgenommenen Nahrung von etwa 0,3 bis 0,5 mg zugrunde, so ergibt sich, daß bei einer täglichen Trinkwasseraufnahme von 1 Liter ein Fluorgehalt des Trinkwassers von 1 mg/l zur Erreichung der optimalen Fluoraufnahme am günstigsten wäre.

Die bisher weitestgehenden Folgerungen aus diesen Erkenntnissen wurden in den USA gezogen, wo man sich auch von wissenschaftlicher Seite am intensivsten mit diesen Fragen beschäftigt hat. Nach dem Stande vom August 1954 wurden dort über 18 Millionen Menschen in mehr als 1000 Gemeinden mit Trinkwasser versorgt, dessen von Natur aus sehr geringer Fluorgehalt künstlich auf 1 mg/l F erhöht worden war. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt dürfte die Zahl der Einwohner von USA, welche fluoridiertes Trinkwasser konsumieren, noch höher liegen (Schätzung: 30 Millionen Einwohner). Dieser künstlichen Fluoridierung dienen Zusätze von NaF und insbesondere Na_2SiF_6 , gelegentlich auch die entsprechenden freien Säuren. Die

1) H.T. Dean u. Mitarb.: Pub. Health Rep. 53, 1443 (1938) u. Pub. Health Rep. 57, 1155 (1942); ref. bei H. Nömmik, S. 16 (s. Anhang).

aus USA vorliegenden Berichte, die sich zum Teil auf eine Versuchsdauer von bis zu 10 Jahren stützen, melden einen Rückgang der Karieshäufigkeit auf Grund derartiger Maßnahmen um 20 bis 60 %. Deshalb fand die Trinkwasserfluoridierung in den letzten Jahren auch in anderen Ländern zunehmende Beachtung. In Deutschland ist die erste und bisher einzige Versuchsanlage zur Trinkwasserfluoridierung seit 1953 in Kassel in Betrieb, wo ein Stadtteil mit 6000 Einwohnern Wasser mit einem Fluorgehalt von 1 mg/l erhält. Neben der Anreicherung des Trinkwassers mit Fluor, die zweifellos der günstigste Weg zur Deckung eines eventuellen Fluormangels ist, wurden auch noch einige andere Arten der Verabreichung vorgeschlagen, so der Zusatz von Fluor zu Kochsalz, Milch, Brot, Zahnpasten und Mundwässern - oder aber die Verabfolgung fluorhaltiger Tabletten.

Zur Bearbeitung aller mit der medizinischen Fluorforschung zusammenhängenden Fragen wurde 1953 eine "Europäische Arbeitsgemeinschaft für Fluorforschung und Kariesprophylaxe" gegründet, die sich die Koordinierung und Auswertung der diesbezüglichen Arbeiten zur Aufgabe gemacht hat.

Besonders bemerkenswert und in hygienischer Hinsicht bedenklich ist nun die knappe Spanne zwischen dem vorstehend genannten Optimum der täglichen Fluoraufnahme von 1,3 - 1,5 mg und denjenigen Mengen des gleichen Elementes, die bei langandauernder Zufuhr eine als "Fluorose" bekannte Schädigung des Organismus hervorrufen können. Schon bei einem Fluorgehalt des Trinkwassers von 2 mg/l können gelegentlich matte, kreidigweiße Flecken im Zahnschmelz auftreten, ohne allerdings irgendwelche erkennbaren gesundheitlichen Nachteile zu verursachen. Mit zunehmendem Fluorgehalt des Wassers, etwa bei 3 - 5 mg/l, häufen sich dann andere, schwererwiegende Symptome. Es treten braune bis schwarze Stellen an den Zähnen auf, die im Zusammenhang hiermit mehr und mehr brüchig werden, ohne allerdings kariös zu sein. Besonders schwere Fälle von Zahnfluorose zeigen zudem noch starke Mißbildungen und Beeinträchtigung der Kaufähigkeit. Gleiche Auswirkungen zeitigt auch die chronische Aufnahme von Fluor, wie sie bei Arbeitern in bestimmten Industriezweigen vorkommt (Kryolithwerke, Aluminiumfabriken). Dabei bilden sich neben Zahnschäden auch Knochenwucherungen (Exostosen). Derartige Erscheinungen wurden auch bei Tieren nachgewiesen, wenn ihr Trinkwasser viel Fluorid enthielt oder wenn das Futter durch fluorhaltige Stoffe, wie Vulkanasche, Rauch oder Abgase verunreinigt war. Umfangreiche Angaben über Fluorvergiftungen verschiedenster Stärke und Ursache finden sich bei R o h o l m (s. Anhang).

Eine charakteristische Kennzahl für die Schädlichkeit bzw. Unschädlichkeit eines Stoffes ist die Sicherheitsspanne. Für die Trinkwasserfluoridierung auf 1 mg/l F errechnet H ö g l ¹⁾ ihren Wert zu 3,3. Er ergibt sich aus dem Verhältnis derjenigen Substanzmenge, die gerade an der Toxizitätsgrenze liegt (hier beginnende Schmelzfleckenbildung) zu der dem Körper zugeführten Menge desselben Stoffes - beides bezogen auf gleiches Zeitintervall. Dabei wurde im vorliegenden Fall die tatsächliche Fluoraufnahme auf 1,5 mg pro Tag geschätzt und eine tägliche Fluorzufuhr von 5 mg als an der Toxizitätsgrenze liegend betrachtet. Letzterer Wert könnte mit einiger Berechtigung auch noch etwas niedriger angesetzt werden; seine genaue Festlegung dürfte allerdings nicht möglich sein. Nachdem aber im allgemeinen eine wesentlich höhere Sicherheitsspanne gefordert wird, ist der Wert 3,3 als sehr gering zu bezeichnen.

Schließlich kommen Erkrankungen durch chronische Fluoreinwirkung auch bei Pflanzen vor, welche der dauernden Einwirkung fluorhaltiger Abgase von Ziegeleien, Aluminiumfabriken und ähnlichen Betrieben ausgesetzt sind. Besonders anfällig ist in dieser Hinsicht die Klasse der Coniferen, was dazu führt, daß durch derartige Rauchschäden nicht selten größere Nadelwaldbestände schwer betroffen werden ^{2), 3)}.

Eine weitere Wirkung des Fluors auf den Organismus ergibt sich nach Ansicht verschiedener Forscher durch einen Antagonismus zwischen Jod und Fluor, der allerdings noch einer weiteren Nachprüfung und Bestätigung bedarf. Nach G o r d o n o f f und M i n d e r ⁴⁾ ist Fluor imstande, Jod aus dem Thyroxinmolekül zu verdrängen und es dadurch als Schilddrüsenhormon unwirksam zu machen. Berichten aus Südafrika zufolge ist dort das in manchen Gegenden häufige Auftreten des Kropfes auf einen hohen Fluorgehalt des Trinkwassers zurückzuführen ⁵⁾. Bei ausreichender Versorgung

1) O. Högl: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 44, 484 (1953).

2) E. Rohmeder (Univ. München): Gutachten über die in der Nähe von Töging durch Luftverunreinigung entstandenen Waldschäden, vom 15.XI.1954.

3) P. Reckendorfer: Pflanzensch.-Ber. 9, 33 (1952). Vgl. auch G. Bredemann, Anhang.

4) T. Gordonoff u. W. Minder: Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 65, 117 (1955)

5) D.G. Steyn u. Mitarb.: Endemischer Kropf in der Südafrikanischen Union und einigen benachbarten Gebieten; herausgeg. v. Nutrition Department of the South African Union, 1954.

des Körpers mit Jod ist jedoch nach W e s p i ¹⁾ keine Schädigung der Schilddrüse zu befürchten, wenn zur Erzielung einer Kariesresistenz täglich 1 - 2 mg Fluor aufgenommen werden.

Neben den verschiedenen Symptomen, welche die chronische Einwirkung von an sich geringen Fluormengen hervorrufen kann, sind auch die akuten Vergiftungen durch größere Fluordosen von erheblicher Bedeutung. Sie sind gekennzeichnet durch die starke calciumfällende Wirkung des Fluor-Ions. Auch die Tatsache, daß Fluor ein schweres Enzymgift ist, spielt dabei eine wesentliche Rolle. Am meisten werden von akuten Fluorvergiftungen die Verdauungsorgane und die Nieren betroffen. Die Angaben der Literatur über die für den Menschen tödliche Dosis schwanken stark. Die Einnahme von etwa 10 g NaF oder Na_2SiF_6 endete häufig tödlich, jedoch führten auch schon geringere Mengen zum Tode. Verschiedene Begleitumstände sowie die Art und Schnelligkeit der ergriffenen ärztlichen Gegenmaßnahmen dürften dabei von ausschlaggebendem Einfluß sein. Seitdem man Fluorverbindungen zur Bekämpfung von Insekten, Nagetieren und Unkraut und auch für andere Zwecke - etwa zur Holzimprägnierung und zum Härten von Beton - verwendet, kommen derartige Vergiftungen immer wieder vor. Neben Erkrankungen und Todesfällen, die auf Verwechslungen beruhten, sind auch kriminelle Fälle sowie Suicide verschiedentlich beschrieben worden.

Aus dem Gesagten kann zusammenfassend gefolgert werden, daß die Kenntnis des Fluorgehaltes der unterschiedlichsten Stoffe, insbesondere des menschlichen Organismus, seiner Nahrung und seiner Umwelt erhebliche Bedeutung besitzt, wobei insbesondere auch sehr geringe Mengen, wie sie ubiquitär vorkommen, von Interesse sind. Diesbezügliche Analysenwerte liegen zwar schon aus älterer Zeit in größerer Anzahl vor; sie sind aber im allgemeinen mit Skepsis zu betrachten, da verschiedene Umstände, die zu erheblichen Störungen der Fluorbestimmung führen können, noch nicht bekannt waren und daher nicht berücksichtigt werden konnten. Die Anwendung von Fluorverbindungen zur Kariesprophylaxe, die weitere Aufklärung der physiologischen Wirkungen des Fluors und eine Reihe anderer Fragen sind zu einem wesentlichen Teil abhängig von der Möglichkeit, auch kleinste Fluorgehalte zuverlässig und genau zu erfassen. Es war daher Zweck der vorliegenden Arbeit,

geeignete, möglichst vielseitig anwendbare Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Fluors festzulegen und Wege zu suchen, um die dabei auftretenden Störungen und Schwierigkeiten zu vermeiden oder zu beseitigen. An Hand der festgelegten Verfahren sollte dann im zweiten Teil der Arbeit das Vorkommen des Fluors in verschiedenen Wässern und in Lebensmitteln untersucht werden.

Theoretischer Teil

Die Verfahren der Fluorbestimmung

Für die Bestimmung des Fluorgehaltes liegen in der Literatur zahlreiche Vorschläge vor, die je nach dem zu erwartenden Fluorgehalt, der angestrebten Empfindlichkeit der Methode und der Art des Untersuchungsmaterials mehr oder weniger voneinander abweichen. Bei einem Teil der angegebenen Methoden sind jedoch Störungen durch Begleitstoffe und andere Ursachen nicht in genügender Weise berücksichtigt.

Grundsätzlich hat sich die Bestimmung kleiner Fluormengen in zwei Abschnitte zu gliedern:

- I) die Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials,
- II) die eigentliche Fluorbestimmung.

I) Die Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials

A) Methoden

Wegen der erwähnten Störungsmöglichkeiten und der Kleinheit der zu erfassenden Fluormengen ist es notwendig, das zu untersuchende Material einem Aufschluß-, Abtrennungs- und (oder) Anreicherungsverfahren zu unterziehen, deren Ausführung sich nach der Art des Untersuchungsgutes und dem zu erwartenden Fluorgehalt zu richten hat.

Im einfachsten Fall wird eine Fluor-Anreicherung bei Lösungen, insbesondere bei natürlichen Wässern, durch Eindampfen erzielt. Dabei ist saure Reaktion zu vermeiden, damit kein Fluor in Form von Fluorwasserstoff verlorengehen kann. Nötigenfalls

wird durch Zugabe fluorfreier Natronlauge alkalisch gemacht.

Bei Material mit einem höheren Gehalt an organischen Verbindungen ist zunächst eine Veraschung erforderlich. Wie beim Einengen nicht alkalischer Lösungen ist dabei durch entsprechende Zusätze für eine alkalische Reaktion zu sorgen, um Fluorverluste zu verhindern. Für diesen Zweck werden in der Literatur verschiedene Stoffe vorgeschlagen und zwar werden neben Zusätzen zur Fixierung des Fluors vielfach auch Oxydationsmittel beigegeben. In vielen Fällen werden Fixierung und Oxydationswirkung durch einen einzigen Zusatz erreicht. Auch anorganisches Material muß in manchen Fällen nach den Regeln der anorganischen Analyse durch Glühen oder Schmelzen mit geeigneten Substanzen aufgeschlossen werden.

Neben diesen Veraschungs- und Aufschlußmethoden ist eine andere Gruppe von Verfahren zu nennen, welche neben dem Zweck eines Aufschlusses die Abtrennung des Fluors von anderen Stoffen durch Destillation zum Ziel haben und die sich meist an die Veraschung anschließen. Diese Abtrennung wird durch Erhitzen mit einer schwer flüchtigen Säure zumeist auf dem Wege der Wasserdampfdestillation erreicht. Früher bediente man sich hierfür fast ausschließlich der konzentrierten Schwefelsäure, wobei Fluor in Anwesenheit von Kieselsäure als SiF_4 übergeht. Die Verwendung wasserfreier Säuren für diesen Zweck hat sich jedoch als unvorteilhaft erwiesen, so daß man heute nur noch mit verdünnter Schwefel-, Phosphor- oder Perchlorsäure arbeitet, wobei die Säurekonzentration in der Destillierapparatur durch Zutropfen von Wasser oder Einleiten von Wasserdampf konstant gehalten wird. Dabei wird Fluor als HF und H_2SiF_6 im Destillat erhalten. Von den genannten drei Säuren wiederum wird mehr und mehr die Perchlorsäure den beiden anderen vorgezogen. Die in das Destillat gelangenden Spuren der für die Destillation verwendeten Säure können nämlich im Falle der Schwefel- und Phosphorsäure bereits zu erheblichen Störungen der nachfolgenden Fluorbestimmung führen, während dies für die Perchlorsäure praktisch nicht der Fall ist. Hinzu kommt, daß die Perchlorsäure mit Ausnahme ihres Kaliumsalzes keine schwerlöslichen Verbindungen bildet und deshalb am wenigsten zu störenden Fällungen im Destilliergefäß Anlaß gibt.

Hinsichtlich der Form, in welcher das Fluor in das Destillat übergeht ist festzustellen, daß in der Hauptsache HF und nur in geringer Menge H_2SiF_6 erhalten wird. Dies beruht auf der

Tatsache, daß beim Erhitzen von kieselfluorwasserstoffsauren Lösungen, deren Gehalt an H_2SiF_6 unter 13,3 % liegt, vorwiegend HF entweicht. Diese Konzentration wird im Destillierkolben bei Mikrofluorbestimmungen aber bei weitem nicht erreicht^{1), 2)}

Weitere Möglichkeiten zur Anreicherung oder zur Abtrennung des Fluors von störenden Substanzen bestehen in der Ausfällung als CaF_2 , LaF_3 , $PbClF$ oder $PbBrF$. Prinzipiell sind für diesen Zweck auch alle diejenigen Methoden brauchbar, die für die gewichtsanalytische Fluorbestimmung in Frage kommen. Gelegentlich wird auch durch Bildung größerer Mengen eines schwerlöslichen Niederschlags, wie z.B. Bleiphosphat oder Magnesiumhydroxyd, das Fluor in diesem Niederschlag angereichert und mit ausgefällt und so von den in Lösung verbliebenen störenden Stoffen getrennt.

Daneben finden sich in der Literatur noch einige andere Abtrennungsverfahren, wie Ionenaustausch, Chromatographie, Elektrodialyse und Diffusion, deren Anwendung aber bisher auf Einzelfälle beschränkt blieb.

B) Störungen

Die große Zahl dieser Aufschluß- und Abtrennungsverfahren weist darauf hin, daß die vor der eigentlichen Fluorbestimmung erforderliche Vorbehandlung des Untersuchungsgutes besondere Schwierigkeiten bereiten kann. Einige der am häufigsten auftretenden Störungen und Fehlerquellen, die sich bei diesen vorbereitenden Arbeiten ergeben können, seien im folgenden ausgeführt.

Bei der Veraschung können Fluorverluste trotz Zusatz eines fluorbindenden Stoffes eintreten, wenn dabei zu hohe Temperaturen erreicht werden. Allgemein wird der Bereich von 550 bis 600 ° C als der günstigste bezeichnet. Niedrigere Temperaturen erfordern meist eine wesentlich längere Veraschungsdauer; bei höheren Temperaturen kann sich bereits die erwähnte Flüchtigkeit der anorganischen Fluorverbindungen auswirken. Wenn in der Literatur allerdings auch von zu hohen Fluorwerten als Folge höherer Veraschungstemperaturen berichtet wird³⁾, so dürfte dies damit zusammenhängen, daß aus der Ofenauskleidung stammendes Fluor in

1) R. Klement, S. 167 (s. Anhang).

2) H. Nömmik, S. 26 (s. Anhang).

3) R.F. Netto: Anais fac. farm. e odontol., Univ. Sao Paulo 11, 47 (1953); ref. in Chem. Abstracts 49, 411 (1955).

Die Proben gelangt ist ¹⁾. Überhaupt ist der Möglichkeit, daß Fluor auf dem Wege über die zur Analyse verwendeten Chemikalien oder auf andere Weise eingeschleppt wird, besondere Beachtung zu schenken. Das als Veraschungszusatz recht brauchbare CaO bzw. Ca(OH)₂ hat sich schon wiederholt als fluorhaltig erwiesen, so daß gegebenenfalls die Bereitung fluorfreier Veraschungszusätze erforderlich ist. Vorschriften hierfür finden sich bei Weddle und Maurer ²⁾, Nömmik ³⁾ sowie v. Fellenberg ⁴⁾. Zu beachten ist ferner, daß organische Fluorverbindungen, wie z.B. Fluorkohlenwasserstoffe, oft nicht durch einfache Verbrennung zu zerstören sind. Sie erfordern den Zusatz stark wirkender Oxydationsmittel und bedeutend höhere Temperaturen als etwa biologisches Material. Auch innerhalb der verschiedenen organischen Fluorverbindungen bestehen diesbezüglich große Unterschiede. So sind manche Aryl-Fluorverbindungen verhältnismäßig leicht zu spalten, wogegen manche Alkylfluoride sehr stabil sind ⁵⁾. Auch der Fluorierungsgrad ist von Einfluß und zwar in der Weise, daß hochfluorierte Kohlenwasserstoffe bedeutend beständiger sind als niedrigfluorierte ⁶⁾. Die Beständigkeit kann so groß sein, daß selbst die Natriumperoxydschmelze nicht in jedem Fall genügt, um die Kohlenstoff-Fluor-Bindung zu spalten ⁷⁾.

Bei der Wasserdampfdestillation tritt nicht selten eine unangenehme Verzögerung des Überdestillierens von Fluor auf. Während normalerweise die bei Mikrofluorbestimmungen üblichen Fluormengen bereits zu etwa 90 % in den ersten 50 ml des Destillats enthalten sind und der Rest mit den folgenden 50 ml übergeht, kann es vorkommen, daß selbst 200 - 300 ml Destillat noch nicht alles Fluor enthalten. Die Ursache dieser Störung ist meist ein besonders hoher Silicatgehalt, wie er sich bei manchen Pflanzenaschen oder Bodenproben findet, oder auch ein hoher Aluminiumgehalt der Probe. Sofern man diesem Umstand nicht durch ent-

1) H. Nömmik, S. 23 (s. Anhang).

2) D.A. Weddle u. R.L. Maurer: Anal. Chemistry 26, 584 (1954).

3) H. Nömmik, S. 22 (s. Anhang).

4) Th. v. Fellenberg: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 42, 159 (1951).

5) J.M. Salsbury u. Mitarb.: Anal. Chemistry 23, 603 (1951).

6) J. Aubry u. G. Laplace: Ind. Chemist chem. Manufacturer 26, 544 (1950); ref. in Chem. Zbl. 123, 420 (1952).

7) R. Wickbold: Angew. Chemie 66, 173 (1954).

sprechend längeres Destillieren Rechnung tragen will, kann durch vorausgehende Soda- oder Natriumhydroxyd-Schmelze eine normale Destillationsdauer erreicht werden. Daneben besteht auch die Möglichkeit, schwer aufschließbares Material zunächst mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu destillieren, was die Anwendung höherer Temperaturen von $150 - 160^{\circ}\text{C}$ erlaubt. Das so erhaltene Destillat wird eingeengt und einer erneuten Destillation mit Perchlorsäure bei 135°C unterworfen. Diese doppelte Destillation wird in der Literatur in verschiedenen Fällen empfohlen. Eine Erhöhung der Destillationstemperatur über 140°C bei Verwendung von Perchlorsäure sollte vermieden werden, da sonst durch geringfügige Zersetzung der Perchlorsäure freies Chlor in das Destillat gelangen kann, was die nachfolgende Fluorbestimmung empfindlich stören würde. Die gleiche Störung kann auch bei ungenügender Veraschung organischen Materials dadurch entstehen, daß die Asche noch größere Mengen unverbrannter Kohle enthält ¹⁾.

Weiterhin sei noch erwähnt, daß bei Anwesenheit anderer Halogenide diese in Form ihrer Silbersalze im Destillationsgefäß zurückgehalten werden müssen, was man durch Zusatz von Silbersulfat oder Silberperchlorat erreicht. Bei der Untersuchung von stark chloridhaltigen Substanzen (z.B. bei der Fluorbestimmung in Solen) kann dies zu unangenehmen Siedeverzügen führen. In gleicher Weise wirkt sich jede stärkere Niederschlagsbildung während der Destillation aus. Außerdem ist damit zu rechnen, daß durch Niederschlagsbildung Partikel der aufzuschließenden Substanz eingehüllt und dadurch der Säureeinwirkung entzogen werden können.

Schließlich bildet bereits ein verhältnismäßig geringer Gehalt an höheren Oxydationsstufen des Mangans bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorid, wie dies bei der Asche von biologischem Material nicht selten der Fall ist, eine beachtliche Störungsquelle. Das als Mangandioxyd oder Manganat vorliegende Mangan reagiert mit dem trotz Silbersalzzusatz nicht völlig gebundenen Chlorid unter Bildung von freiem Chlor, das in die Vorlage übergeht und bei der nachfolgenden maßanalytischen Fluorbestimmung mit Thoriumnitrat und Alizarin oder auch bei

1) H. Ballczo u. O. Kaufmann: Mikrochemie vereinigt m. Mikrochimica Acta 39, 18 (1952).

der colorimetrischen Fluorbestimmung mit Zirkon-Alizarin-Farblack bleichend wirkt und dadurch Fluor vortauscht. Nach Deutsch¹⁾ kann diese Störung durch Zusatz einiger Tropfen 3 %iger Wasserstoffperoxydlösung zum Destillationsansatz behoben werden (vgl. Arbeitsvorschrift S. 43).

II) Die Fluorbestimmung in vorbehandelten Proben

A) Methoden

Durch die angeführte Vorbereitung des Analysenmaterials erhält man eine von störenden Stoffen befreite fluorhaltige Lösung, die zum Fluornachweis und (oder) zur quantitativen Fluorbestimmung Verwendung finden kann. Die hierfür in der Literatur angegebenen Methoden sind zahlreich; nur ein Teil von ihnen konnte für die Zwecke dieser Arbeit überhaupt in Betracht gezogen werden²⁾.

Eine Besprechung der Methoden zum Fluornachweis kann unterbleiben, da diese sich der gleichen Reaktionen bedienen wie die Bestimmungsverfahren.

Die Methoden zur Fluorbestimmung lassen sich einteilen nach den zu bestimmenden Fluormengen (Makro- oder Mikroverfahren), nach der dem Verfahren zu Grunde liegenden Hauptreaktion oder nach dem Arbeitsprinzip. Wählt man letzteres Einteilungssystem, so ergeben sich drei Hauptgruppen: Gewichtsanalytische, maßanalytische und colorimetrische Verfahren.

1) Gewichtsanalytische Verfahren

Zu den gewichtsanalytischen Methoden gehören z.T. altbekannte Verfahren der Fluorbestimmung. Sie sind im allgemeinen gut brauchbar, können aber bestenfalls nur bis zum Halbmikrobereich herab angewendet werden.

a) Fällung als CaF_2 : Zur Ausfällung des Fluorids dient meist CaCl_2 -Lösung. Es besteht die Möglichkeit, diese Methode mit einer manganometrischen oder komplexometrischen³⁾ Bestimmung des Fällungsmittelüberschusses zu kombinieren.

1) S. Deutsch: Anal. Chemistry 27, 1154 (1955).

2) Viele dieser Verfahren werden bei R. Klement (s. Anhang) besprochen, weshalb im folgenden Literaturhinweise nur für diejenigen Methoden gegeben werden, die dort nicht behandelt sind.

3) R. Belcher u. S.J. Clark: Anal. chim. Acta 8, 222 (1953); ref. in Z. anal. Chemie 144, 385 (1955).

b) Fällung als PbClF bzw. PbBrF : Bei Anwesenheit von Cl^- bzw. Br^- wird Fluorid mit einer BleisalzLösung ausgefällt. Neben der Wägung des erhaltenen Niederschlags bietet sich hier die Gelegenheit, das im Niederschlag gebundene oder das als Überschuß in Lösung gebliebene Cl^- bzw. Br^- argentometrisch zu bestimmen.

c) Sonstige gewichtsanalytische Methoden ergeben sich aus der Möglichkeit, Fluorid als LaF_3 , BiF_3 , Triphenylzinnfluorid oder Benzidinquicksilberfluorid zu fällen. Auch die Wägung als K_2SiF_6 oder die Ermittlung des durch SiF_4 -Bildung verursachten Ätzverlustes an Glas werden zur Fluorbestimmung herangezogen.

2) Maßanalytische Verfahren

Neben den vorstehend genannten maßanalytischen Abwandlungen der gewichtsanalytischen Fluorbestimmung bieten sich verschiedene Möglichkeiten der ausschließlich maßanalytischen Fluorbestimmung. Die Titration fluoridhaltiger Lösungen erfolgt teils mit Hilfe verschiedener Indikatoren, teils auch in Form konduktometrischer Verfahren. Als wirksame Bestandteile der Maßlösungen kommen hauptsächlich die Ionen Ca^{++} , Pb^{++} , Al^{+++} , La^{+++} , Ce^{+++} , Fe^{+++} , Zr^{++++} , Th^{++++} und U^{++++} in Frage.

Besondere Bedeutung für die Mikrofluorbestimmung haben jene Verfahren erlangt, die Zirkon- oder Thoriumnitratlösungen als Maßlösung verwenden. Als Indikatoren dienen dabei verschiedene organische Farbstoffe, welche mit einem Überschuß an Reagenslösung intensiv gefärbte Farblacke bilden und so den Endpunkt der Titration anzeigen. Hierher gehört vor allem die mit Alizarin als Indicator arbeitende Thoriumnitrat-Methode, die als die leistungsfähigste anzusprechen ist.

3) Colorimetrische Verfahren

Wegen ihrer Genauigkeit und wegen der Ausschaltung subjektiver Analysenfehler, wie sie bei maßanalytischen Bestimmungen häufig vorkommen, sind die photolorimetrischen und spektralphotometrischen Verfahren mit elektrischer Anzeige wohl am besten für die Bestimmung kleiner Fluormengen geeignet. Sie beruhen auf der Eigenschaft des Fluor-Ions, bestimmten gefärbten Verbindungen einen ihrer Bestandteile zu entziehen. Die dadurch entstehende Ausbleichung bzw. Verfärbung ist der anwesenden Fluormenge proportional. In der Hauptsache sind die hierfür verwendeten Stoffe Farblacke des Aluminiums, Zirkons oder Thoriums

mit verschiedenen organischen Farbstoffen, intensiv gefärbte Eisen-Komplexverbindungen oder das orangegelbe Peroxotitanylsulfat.

Aluminiumfarblack-Methoden: Colorimetrische Fluorbestimmungsverfahren mit einem Aluminiumfarblack als Reagens wurden ausgearbeitet mit den Farbstoffen Hämatoxylin ¹⁾, ²⁾, Eriochromcyanin ³⁾ und Aluminon als farbgebende Komponente. Auch die Alizarin oder Morin verwendenden fluorometrischen Methoden ⁴⁾ gehören hierher. Diese Verfahren leiden aber häufig an der geringen Haltbarkeit der Farblacklösungen und haben daher keine allgemeine Verbreitung gefunden.

Zirkon- bzw. Thoriumfarblack-Methoden: Diese Verfahren benutzen als Farblackbildner neben Zirkon- bzw. Thorium-Ionen die Farbstoffe Alizarin bzw. Natrium-Alizarinsulfonat, Purpurin, Rhodinalizarin, Alizarincyanin, Hämatoxylin ⁵⁾, Chromazurol S ⁶⁾, Eriochromcyanin R ⁷⁾, Amaranth ⁸⁾ und Thoron ⁹⁾. Besonders der Zirkon-Alizarin-Farblack wird für Mikrofluorbestimmungen in verschiedener Zusammensetzung häufig verwendet.

Eisen(III)-Methoden: Die Komplexverbindungen des Eisens mit Ferron, Rhodanid, Salicylat, Sulfosalicylat, Acetylacetonat und Ferron ¹⁰⁾ werden durch Fluorid in ihrer Färbung geschwächt und erlauben auf diesem Wege eine colorimetrische Fluorbestimmung.

Das Peroxotitanylsulfat-Verfahren verwendet die Ausbleichung des orangegelben Peroxotitanylsulfat-Komplexes durch Fluorid zur colorimetrischen Fluorbestimmung.

-
- ¹⁾ G.J. Hunter, B.J. MacNulty u. E.A. Terry: Anal. chim. Acta 8, 357 (1953).
 - ²⁾ B.J. MacNulty u. G.J. Hunter: Anal. chim. Acta 9, 425 (1953).
 - ³⁾ F. Richter: Silicatechnik 3, 220 (1952); ref. in Chem. Zbl. 124, 4916 (1953).
 - ⁴⁾ H.H. Willard u. C.A. Horton: Anal. Chemistry 24, 862 (1952).
 - ⁵⁾ G. Gad u. K. Naumann: Gas- u. Wasserfach 81, 183 (1938).
 - ⁶⁾ D. Revinson u. J.H. Harley: Anal. Chemistry 25, 794 (1953).
 - ⁷⁾ S. Megregian: Anal. Chemistry 26, 1161 (1954).
 - ⁸⁾ J.L. Lambert: Anal. Chemistry 26, 558 (1954).
 - ⁹⁾ F.S. Grimaldi, B. Ingram u. F. Cuttitta: Anal. Chemistry 27, 918 (1955).
 - ¹⁰⁾ M.L. Nichols u. A.C. Condo jr.: Anal. Chemistry 26, 703 (1954).

e) Andere colorimetrische bzw. photometrische Verfahren: Neben den genannten, häufiger verwendeten Methoden wurden noch folgende Reagentien für die photometrische Fluorbestimmung vorgeschlagen: Phosphomolybdat- und Silicomolybdat-Komplex ¹⁾, Vanadat-Wasserstoffperoxyd-Komplex und Molybdänthiocyanat ²⁾ sowie Methämoglobin ³⁾. Auch die nephelometrische Fluoridbestimmung auf dem Wege über die Bildung von Calciumfluorid bzw. die Verhinderung der Ausfällung von Zirkonylphthalat ⁴⁾ fügt sich in diesen Rahmen.

4) Sonstige Methoden

Zwei auf anderen Prinzipien beruhende Verfahren der Fluorbestimmung seien als Anhang noch erwähnt:

a) Phosphatasehemmung durch Fluorid: Durch Einwirkung von Phosphatase auf Natrium-Glycerophosphat wird Phosphat freigemacht, das mittels Ammoniummolybdat colorimetrisch bestimmt werden kann ⁵⁾. Ersetzt man Natrium-Glycerophosphat durch Natrium-Phenylphosphat, so kann das abgespaltene Phenol jodometrisch bestimmt werden ⁶⁾. In beiden Fällen kann die Hemmung der genannten enzymatischen Reaktionen durch Fluorid für die Bestimmung kleiner Fluormengen herangezogen werden.

b) Fluorid-Einfluß auf die Jodstärkefärbung: Bei der Reaktion zwischen Jodid und Cer(IV)-sulfat ist der Zeitpunkt des Auftretens der Jodstärkefärbung von der Konzentration anwesenden Fluorids abhängig. Durch Zeitmessung kann nach dieser Methode der Fluorgehalt bestimmt werden ⁷⁾.

B) Störungen

Je nach Art der zur Fluorbestimmung herangezogenen Methoden sind die möglichen Störungen sehr verschieden; sie können in diesem Rahmen nicht im einzelnen behandelt werden. Vor allem stören jene Stoffe, die entweder mit Fluor schwerlösliche Verbindungen oder Komplexe bilden oder aber mit den angewandten Reagentien

-
- 1) C. Bergamini: Anal. chim. Acta (Amsterdam) 4, 153 (1950); ref. in Chem. Zbl. 121, II, 1381 (1950).
 - 2) M. Escobar Maraboli: Tesis quim. Univ. Chile 3, 147 (1951); ref. in Chem. Abstracts 48, 6055 (1954).
 - 3) R. Fabre u. S. Bazille: Quatorze Congr. Chim. ind. Paris 1934, Comm. 1; ref. in Chem. Zbl. 107, I, 2399 (1936).
 - 4) G.W. Leonard jr., D.E. Sellers u. L.E. Swim: Anal. Chemistry 26, 1621 (1954).
 - 5) F. Mecca: Chim. e Ind. (Mailand) 34, 345 (1952); ref. in Chem. Zbl. 125, 2291 (1954).
 - 6) H.P. Kaufmann u. A. Heesch: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 26, 317 (1953).
 - 7) J.L. Lambert: Anal. Chemistry 25, 271 (1953).

in gleicher oder ähnlicher Weise reagieren wie Fluor. Zur ersten Gruppe gehören insbesondere die Ionen Ca^{++} , Al^{+++} und Fe^{+++} , während es andererseits hauptsächlich die Ionen SO_4^{--} und PO_4^{---} sind, welche wegen konkurrierender Reaktionen Störungen der Fluorbestimmung verursachen. Daneben gibt es kaum ein Ion, das nicht bei der einen oder anderen Bestimmungs- methode zu Schwierigkeiten Anlaß geben könnte. Ihre Ausschalt- ung erfolgt im allgemeinen durch Anwendung eines der bereits beschriebenen Aufschluß- oder Abtrennungsverfahren.

In einer Vergleichsstudie von H a r d i n kommt die mit der Fluorbestimmung verbundene Problematik deutlich zum Ausdruck: Zur Überprüfung der Destillationsmethoden bestimm- ten 9 Chemiker den Fluorgehalt von 3 verschiedenen Bodenpro- ben nach gegebener Arbeitsvorschrift. Das als Veraschungszu- satz zu verwendende CaO war dem Analysenmaterial beigegeben. Dabei erzielten die einzelnen Analytiker bei Mehrfachbestim- mungen zwar gute Übereinstimmung ihrer jeweiligen eigenen Resultate, jedoch wichen die von den verschiedenen Chemikern im gleichen Material ermittelten Fluorgehalte z.T. erheblich von einander ab ¹⁾. Auch in einer weiteren vergleichenden Untersuchung über die Thoriumnitrat-Titration, durchgeführt von 10 Chemikern, wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. So lagen die höchsten bzw. niedrigsten gefundenen Werte für die gleiche Probe bei 340 bzw. 255 mg/kg F ²⁾.

Experimenteller Teil

Im Hinblick auf die gestellte Aufgabe der Bestimmung sehr kleiner Fluormengen in natürlichen Wässern und in Le- bensmitteln ergaben sich bei der Prüfung der im Schrifttum angegebenen Verfahren verschiedene Gesichtspunkte, die bei der Auswahl bzw. Ausarbeitung geeigneter Methoden zu beach- ten waren: Die Erfassungsgrenze sollte möglichst niedrig und die Fehlerbreite möglichst gering sein. Wichtig war ferner, daß die zu verwendenden Reagentien möglichst haltbar und nicht ungewöhnlich oder sehr teuer sind; gleiches galt für die be- nötigten Geräte. Insbesondere mußte die Methode auch bei An- wesenheit organischer Stoffe angewandt bzw. in geeigneter

1) L.J. Hardin: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 35, 621 (1952).

2) L.J. Hardin: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 36, 237 (1953).

Weise abgewandelt werden und eventuell auftretende Störungen leicht beseitigt werden können. Demgegenüber wurde geringeres Gewicht auf eine rasche Durchführbarkeit des Verfahrens gelegt, da dessen Genauigkeit und Zuverlässigkeit im Vordergrund des Interesses stand.

Unter diesen Gesichtspunkten kamen besonders die in den folgenden Abschnitten behandelten Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Fluormengen für eine genauere Erprobung in Betracht. Aus diesen Untersuchungen resultierten diesbezügliche modifizierte Arbeitsvorschriften, die sich bei der Anwendung auf Untersuchungsmaterial verschiedenster Art bewährten.

I) Qualitativer Fluornachweis

A) Überprüfung verschiedener Nachweismethoden

Vor Inangriffnahme der quantitativen Arbeiten sollte zunächst eine möglichst empfindliche qualitative Nachweismethode für Fluorid ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe an sich bekannter Verfahren unter Verwendung von NaF-Lösungen bekannter Konzentrationen überprüft. Die Ausführung erfolgte in Form von Tüpfelreaktionen auf Papier oder auf mattweißer Tüpfelplatte. Auf letzterer wurden im allgemeinen wesentlich empfindlichere Reaktionen erhalten als auf Papier. Als Vergleich diente jeweils eine Probe, die mit einem Tropfen Wasser anstelle der Fluoridlösung durchgeführt wurde. Der absolute Fluorgehalt eines Tropfens ergab sich annähernd aus der Tatsache, daß mit der verwendeten Tropfpipette aus 1 ml Lösung 25 Tropfen erhalten wurden.

Die hier wie auch für alle weiteren Versuche benötigten Reagentien, Vergleichs- und Normallösungen wurden aus analysenreinen Chemikalien bzw. aus Material mit dem höchstmöglichen Reinheitsgrad und doppelt destilliertem Wasser bereitet

1) Entfärbung von Eisen(III)-verbindungen

a) FeBr₃-Lösung als Reagens ¹⁾, erhalten durch Mischen von Eisenammoniumsulfatlösung mit Natriumbromidlösung. Erfassungsgrenze auf Papier: 1 Tropfen (Tr.) Probelösung (PL) mit 20 µg F

1) K. Erler: Z. anal. Chemie 131, 103 (1950).

(= 500 µg/ml F). Erfassungsgrenze auf der Tüpfelplatte:
1 Tr. PL mit 4 µg F (= 100 µg/ml F).

Das Reagens wird bei Abwesenheit von Fluorid auch durch 1 Tr. 50 %iger Essigsäure entfärbt. Nach einjähriger Aufbewahrung wurde es wieder überprüft und war dann etwas farbschwächer und empfindlicher; auf der Tüpfelplatte konnte noch 1 µg F in 1 Tr. PL nachgewiesen werden. Nach der zitierten Literatur soll die Nachweisgrenze für dieses Reagens bei Ausführung der Reaktion auf Papier bei 30 µg F in 1 Tr. PL liegen.

b) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung als Reagens, erhalten durch Mischen von Eisenchloridlösung mit Ammoniumrhodanidlösung; Konzentration: 0,01 n. Auf der Tüpfelplatte konnten hiermit noch 3 µg F in 1 Tr. PL (= 75 µg/ml F) nachgewiesen werden. Wie das FeBr_3 -Reagens wird auch die $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung durch Essigsäure entfärbt.

2) Fluoreszenz-Auslöschung bei Oxinaten

Nach Feigl und Heisig ¹⁾ wird die Fluoreszenz der Oxinate von Ca, Mg und Al unter der UV-Lampe schon durch sehr geringe Mengen Fluorid ausgelöscht. Noch 0,05 µg F in 1 Tr. PL sollen so nachweisbar sein. Dabei reichen die in normalem Filterpapier für qualitative Zwecke vorhandenen Spuren von Ca, Mg und Al aus, um nach Behandlung mit einer Lösung von Oxin in Chloroform genügend fluoreszierende Oxinate zu bilden.

Insgesamt wurden 18 verschiedene Filterpapiersorten der Firmen Schleicher/Schüll und Whatman oder auch unbekannter Herkunft in diesem Sinne zum Fluornachweis herangezogen. Die dabei erhaltenen Fluoreszenzen waren bei den einzelnen Papiersorten sehr unterschiedlich und reagierten auf Fluoridzusatz ebenfalls uneinheitlich. Im günstigsten Fall konnten noch 2 µg F in 1 Tr. PL (= 50 µg/ml F) nachgewiesen werden. Nebenbei ergab sich die Tatsache, daß Filterpapier einer bestimmten Fabrikationsnummer, selbst aus der gleichen Packung stammend, nicht unbedingt einheitlich war, was sich durch unterschiedliche Färbung bzw. Fluoreszenz des unbehandelten Papiers unter der UV-Lampe zu erkennen gab. Aus diesem Grund kann auch keine bestimmte Papiersorte für derartige Nachweismethoden empfohlen werden.

¹⁾ F. Feigl u. G.B. Heisig: Anal. chim. Acta (Amsterdam) 3, 561 (1949).

Nachdem in diesen Versuchen die von F e i g l und H e i s i g angegebene Empfindlichkeit der Reaktion nicht erreicht werden konnte, wurde Papier SS 2045 b mit Aluminiumsulfatlösungen verschiedener geringer Konzentrationen und hierauf mit in Chloroform gelöstem Oxin behandelt. Die Verwendung der auf diese Weise erhaltenen fluorescierenden Papiere - auch Münchener Leitungswasser anstelle von Aluminiumsulfatlösung eignete sich hierbei - ergab aber keine wesentliche Verfeinerung des Fluoridnachweises.

Da inzwischen in anderen Versuchen (vgl. Abschnitt 5 c, S. 20) ein genügend empfindliches Reagens gefunden wurde, das auch eine annähernde Schätzung der vorliegenden Fluormengen erlaubt, wurden die Versuche zur Erreichung der in der Literatur genannten Empfindlichkeit des Fluornachweises durch Fluoreszenzauslöschung nicht weiter fortgesetzt.

3) Bleichung von Alizarin-Farblacken

a) Zirkon-Alizarin-Farblack: Dieses Reagens wird in der Literatur häufig für den Fluornachweis empfohlen, wobei über seine Zusammensetzung sehr wechselnde Angaben gemacht werden. Dies dürfte einestells daran liegen, daß neben dem in Alkohol zu lösenden Alizarin auch das wasserlösliche Natriumsalz der Alizarinsulfosäure verwendet wird, wobei zwischen Farbstoffen gleicher Bezeichnung je nach Herkunft noch Unterschiede bestehen können (vgl. Abschnitt 1, S. 26). Zum anderen kommt das Metallion bei Verwendung von Zirkonnitrat meist nicht in genau definierter Menge zur Anwendung.

Der Vergleich von 3 verschiedenen Reagenslösungen ^{1), 2), 3)} ergab, daß auch hier auf der Tüpfelplatte eine größere Empfindlichkeit erreicht wird als auf Papier. Mit dem Reagens nach L e i t m e i e r und F e i g l ¹⁾ konnte noch $1\text{ }\mu\text{g F in 1 Tr. PL (= 25 }\mu\text{g/ml F)}$ nachgewiesen werden; es war allerdings nur einige Tage haltbar. Die beiden anderen Reagenslösungen erwiesen sich als haltbarer, waren aber weniger empfindlich.

b) Der Thorium-Alizarin-Farblack, der bei der Titration des Fluorids mit Thoriumnitratlösung die Rolle des Indicators spielt,

1) H. Leitmeier u. F. Feigl: Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. F. Z. Kristallogr. N.F. 40, 6 (1929); ref. in Chem. Zbl. 101, I, 2128 (1930).

2) I.P. Alimarin: Z. anal. Chemie 81, 8 (1930).

3) F. Feigl: Qualitative Mikroanalyse m. Hilfe v. Tüpfelreaktionen, S. 283; Leipzig 1935.

wurde, soweit die einschlägige Literatur bekannt ist, bisher nicht zum Fluornachweis herangezogen. Bei Ersatz des Zirkons im Reagens von Leitmeier und Feigl durch eine äquivalente Menge Thorium trat erst nach Abstumpfung der salzsaurer Lösung mit Natriumacetat eine Farblackbildung ein. Mit dem so erhaltenen Reagens ließen sich noch $3 \mu\text{g F}$ in 1 Tr. PL (= $75 \mu\text{g/ml F}$) nachweisen. Wegen seiner p_{H} -Empfindlichkeit ist es für den Fluornachweis wenig geeignet.

4) Bleichung des Zirkon-Purpurin-Farblacks

Ein von Kolthoff und Stansby ¹⁾ für den Fluornachweis benütztes salzsaures Zirkon-Purpurin-Reagens erwies sich als zu farbschwach für die Tüpfelanalyse. Eine Mischung dieser Reagenslösung mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Purpurin in Äthanol ergab eine farbintensivere Lösung, mit der noch $0,4 \mu\text{g F}$ in 1 Tr. PL (= $10 \mu\text{g/ml F}$) nachgewiesen werden konnten. Dieses Reagens zeigte sich auf Papier und Tüpfelplatte annähernd gleich empfindlich und war auch nach einem halben Jahr noch wirksam.

Für Tüpfelreaktionen ebenfalls zu wenig gefärbt war das von Jakl ²⁾ zur photolorimetrischen Fluorbestimmung benutzte Zirkon-Purpurin-Reagens, das gegenüber demjenigen von Kolthoff und Stansby einen vermehrten Purpurin-gehalt aufweist. Es erwies sich trotz geringer Farbintensität als sehr empfindlich; höhere Konzentrationen dürften daher für den Tüpfelnachweis von Fluor ebenfalls gut brauchbar sein.

Ein gewisser Nachteil des Zirkon-Purpurin-Farblacks besteht in der Tatsache, daß bei seiner Verwendung zu Tüpfelreaktionen die vorliegende Fluormenge nicht so deutlich aus dem Grad der Ausbleichung ersichtlich ist, wie dies beim Zirkon-Hämatoxylin-Farblack (vgl. Abschnitt 5 c, S. 20) der Fall ist. Der Versuch, durch Variierung der Zusammensetzung ein besser abstufendes Zirkon-Purpurin-Reagens zu finden, war ohne Erfolg.

1) I.M. Kolthoff u. M.E. Stansby: Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 6, 118 (1934); ref. in Chem. Zbl. 105, II, 97 (1934).

2) F. Jakl: Mikrochemie vereinigt m. Mikrochimica Acta 32, 195 (1944); ref. in Chem. Zbl. 116, II, 1528 (1945).

5) Bleichung von Hämatoxylin-Farblacken

a) Aluminium-Hämatoxylin-Reagens: Hunter, MacNulty und Terry ¹⁾ sowie Price und Walker ²⁾ verwenden zur Bestimmung kleiner Fluormengen einen aus Aluminium-Ammonium-Alaun und Hämatoxylin gebildeten Farblack. Die eigenen Versuche zum Fluornachweis mit diesem Reagens ergaben zwar eine gute Empfindlichkeit (noch $0,4 \mu\text{g F}$ in 1 Tr. PL = $10 \mu\text{g/ml F}$ waren nachweisbar), bestätigten aber auch die in der zitierten Literatur beschriebene geringe Stabilität und hohe p_{H} -Empfindlichkeit des Farblackes. Dieser wurde deshalb für den Nachweis und auch die Bestimmung von Fluor nicht weiter herangezogen.

b) Thorium-Hämatoxylin-Farblack: Diese Verbindung zeigt eine besonders starke Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen des p_{H} -Wertes und war deshalb für den Fluornachweis nicht geeignet. Sie wirkt wie ein p_{H} -Indicator mit scharfem Farbumschlag, wobei die im sauren Bereich gelbe Färbung über rotviolett (neutral) nach braungrün im alkalischen Bereich übergeht. In einem Nebenversuch ergab sich, daß die Thorium-Hämatoxylin-Farblacklösung ev. auch als Adsorptionsindicator für argentometrische Titrationen dienen könnte.

c) Zirkon-Hämatoxylin-Farblack: Zur colorimetrischen Fluorbestimmung in Wasser eignet sich nach Gad und Naumann ³⁾ der Zirkon-Hämatoxylin-Farblack. Seine Anwendung als Reagens für den Tüpfelnachweis von Fluorid zeigte, daß dieser Lack neben hoher Empfindlichkeit für Fluor-Ionen gegenüber anderen Reagenzien einen bedeutenden Vorteil bietet: Im Bereich von $0,2$ bis $10 \mu\text{g F}$ in 1 Tr. PL (= 5 bis $250 \mu\text{g/ml F}$) erlaubt die deutliche Abstufung der durch Fluorid bewirkten Bleichung eine Abschätzung der vorliegenden Fluormenge. Dabei wird zum Ansäuern des Tüpfels am zweckmäßigsten 1 Tr. 50 %iger Essigsäure zugegeben. Andere Säuren, auch die von Gad und Naumann verwendete Salzsäure, haben sich hierfür weniger bewährt. Besonders bei zu hohem Säuregrad schlägt die Färbung des Lacks nach rot um, wodurch das Reagens unbrauchbar wird.

1) G.J. Hunter, B.J. MacNulty u. E.A. Terry: Anal. chim. Acta 8, 351 (1953).

2) M.J. Price u. O.J. Walker: Anal. Chemistry 24, 1593 (1952).

3) G. Gad u. K. Naumann: Gas- u. Wasserfach 81, 183 (1938).

Als nachteilig erwies sich die verhältnismäßig geringe Stabilität der Farblacklösung. Versuche, sie durch Zugabe von Stärke oder Gummi arabicum zu verbessern, hatten keinen Erfolg. Geringe Mengen dieser Zusätze förderten sogar das Ausflocken des Farblack, wogegen größere Mengen zwar stabilisierend wirkten; gleichzeitig wurde jedoch die Farbintensität der Reagenslösung so stark vermindert, daß diese dadurch unbrauchbar wurde. Immerhin ist die Farblacklösung bei gutem Verschuß und Aufbewahrung im Kühlschrank ziemlich lang haltbar. Ihre Lebensdauer hängt im wesentlichen davon ab, wie oft das Aufbewahrungsgefäß geöffnet wird. Abgesehen davon ist auch ein bereits ausgeflocktes Reagens noch gut brauchbar, wenn es auch nicht mehr die volle Empfindlichkeit der klaren Lösung besitzt. In bestimmten Fällen ist ein solches älteres, bereits ausgeflocktes Reagens der klaren Farblacklösung sogar vorzuziehen (vgl. Abschnitt 2, S. 23).

Nicht unerwähnt darf dabei bleiben, daß diese Reagenslösung erst 1 - 2 Tage nach Bereitung optimale Farbintensität erreicht und daß zudem eine bereits mehrere Tage alte Hämatoxylinlösung dafür verwendet werden muß. Die Qualität des verwendeten Hämatoxylins dürfte ganz allgemein von einer gewissen Bedeutung für die Farblackbildung sein. Auch Hunter, MacNulty und Terry¹⁾ weisen auf den unterschiedlichen Reinheitsgrad der im Handel befindlichen Sorten dieses Farbstoffs hin; Price und Walker²⁾ kristallisieren ihn um und oxydieren in mit Wasserstoffperoxyd. Nach MacNulty und Hunter³⁾ ist es überhaupt nicht das Hämatoxylin, sondern dessen Oxydationsprodukt Hämatein, das den Farblack bildet. Das für die eigenen Versuche verwendete "Hämatoxylin stand. Bayer" ergab bei Benützung von etwas gealterten Lösungen gut brauchbare Farblacklösungen (Einzelheiten vgl. Abschnitt C, S. 22).

B) Abtrennung des Fluors von störenden Stoffen

Bei der vorstehend beschriebenen Überprüfung der Nachweismethoden wurde auf die Untersuchung der störenden Einflüsse

-
- 1) G.J. Hunter, B.J. MacNulty u. E.A. Terry: Anal. chim. Acta 8, 351 (1953).
 - 2) M.J. Price u. O.J. Walker: Anal. Chemistry 24, 1593 (1952).
 - 3) B.J. MacNulty u. G.J. Hunter: Anal. chim. Acta 9, 425 (1953).

verschiedenster Stoffe verzichtet, da von Anfang an klar war, daß eine Abtrennung des Fluors von derartigen Substanzen notwendig sein würde. Soweit nicht - wie bei den Destillaten der Perchlorsäure-Wasserdampfdestillation - bereits von störenden Stoffen freie Lösungen vorliegen, muß also das Fluor aus dem Untersuchungsmaterial zunächst isoliert werden. Versuche, dies durch Abdestillieren aus einer stark vereinfachten Apparatur, ähnlich der für die quantitative Bestimmung benutzten, zu erreichen, ergaben keine brauchbaren Ergebnisse. Dagegen erwies sich eine von Feigl¹⁾ beschriebene Versuchsanordnung für den qualitativen Fluornachweis wie auch für die erwünschte halbquantitative Abschätzung von Fluorgehalten als geeignet. Dabei wird die zu prüfende Substanz in einem kleinen, verschlossenen Glasröhrchen (s. Abb. 1, S. 24) mit konz. Schwefelsäure erhitzt und der ausgetriebene Fluorwasserstoff zum Teil von einem darüber angebrachten Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen. Anstelle dieses Tropfens Salzsäure mußte im vorliegenden Fall jedoch ein Wassertropfen treten, da Salzsäure den nachfolgenden Fluornachweis mit Zirkon-Hämatoxylin-Reagens stören würde.

C) Arbeitsvorschrift

Auf Grund der vorstehend mitgeteilten Untersuchungen ergab sich das Verfahren mit Zirkon-Hämatoxylin-Reagens in der nachfolgend beschriebenen Ausführung als geeignet: es gestattet zugleich eine orientierende Schätzung des Fluorgehaltes.

1) Reagentien

- a) Lösung von 100 mg Hämatoxylin in 100 ml Wasser, mehrere Tage alt.
- b) Lösung von 0,91 g $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ in 100 ml Wasser (oder, bei Verwendung des basischen Zirkonnitrats "Merck" mit einem ZrO_2 -Gehalt von etwa 40 %: 0,87 g basisches Zirkonnitrat in 100 ml Wasser).
- c) Die Farblacklösung erhält man durch Mischen von 1 ml von a) mit 10 ml von b) und Auffüllen mit Wasser auf 50 ml. Das Reagens soll wenigstens 2 Tage vor Gebrauch gemischt werden. Bei Aufbewahrung im Kühlschrank bleibt es monatelang haltbar; in der Wärme und am Licht kommt es dagegen schon nach

1) F. Feigl: Qualitative Mikroanalyse m. Hilfe v. Tüpfelreaktionen, S. 285; Leipzig 1935.

1 - 2 Wochen zu Ausflockungen.

- d) Essigsäure, 50 %ig.
- e) Konz. Schwefelsäure.
- f) Kristallisierte Weinsäure.
- g) Kristallisiertes Natriumacetat.
- h) NaF-Standardlösungen mit je 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 150, 200 und 250 mg/l F - zu bereiten aus einer Stammlösung mit 1 g/l F (= 2,2104 g/l NaF).

2) Ausführung der Reaktion in Destillaten der Perchlorsäure-Wasserdampfaestillation

Das durch NaOH-Zusatz eben alkalisch gemachte Destillat (ev. Phenolphthalein als Indicator) wird in einer Platinschale auf dem Wasserbad auf einige Milliliter eingeengt und dann in einem Meßkölbchen auf 10 oder 25 ml gebracht. Aus einer Pipette, deren Tropfengröße mit derjenigen der für die NaF-Standardlösungen verwendeten Pipette übereinstimmen soll, setzt man 1 Tropfen dieser Lösung auf eine weiße Tüpfelplatte, daneben 1 Tropfen Wasser sowie je 1 Tropfen der verschiedenen NaF-Standardlösungen. Nach Zusatz von je 1 Tropfen 50 %iger Essigsäure gibt man je 1 Tropfen des Zirkon-Hämatoxylin-Reagens zu und vergleicht nach 1 Minute die unbekannte Probe mit der Standardreihe. Die Färbung des rotvioletten Zirkon-Hämatoxylin-Farblacks wird durch 0,2 - 0,5 µg Fluorid bräunlichrot; steigende Fluormengen verfärben über bräunlichgelb nach rein hellgelb.

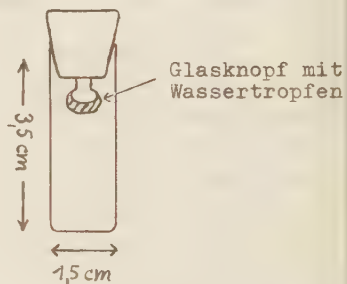
Gelegentlich wird die klare Farblacklösung durch die Probelösung zum Ausflocken gebracht, während dies bei den Vergleichsproben nicht der Fall ist. Dadurch wird die Abschätzung der vorliegenden Fluormenge sehr erschwert. Durch Verwendung eines älteren, bereits ausgeflockten Farblacks kann in solchen Fällen ein einheitliches Aussehen und damit eine gute Vergleichbarkeit aller Tüpfel erreicht werden. Dabei ist die zwischen den Flocken in der klaren Flüssigkeit auftretende Gelbfärbung für die Beurteilung des Fluorgehaltes heranzuziehen.

Gehaltsschätzung: Bei einer Tropfengröße von z.B. 1/25 ml und Farbgleichheit des unbekannten Tüpfels mit der 0,6 µg Fluorid enthaltenden Vergleichsprobe ergibt sich ein ungefährer Fluorgehalt des ganzen, auf 25 ml aufgefüllten Destillats von $0,6 \cdot 25 = 375 \mu\text{g Fluor.}$

Die auf diese Weise geschätzten Fluorwerte weichen im allgemeinen um $\pm 10 - 20\%$ von den tatsächlichen Fluorgehalten ab und gestatten es, die für die genaue maßanalytische oder photolorimetrische Bestimmung zu verwendenden aliquoten Mengen des Destillates so zu bemessen, daß der günstigste Bereich der jeweiligen Methode eingehalten werden kann.

3) Ausführung der Reaktion bei Anwesenheit störender Stoffe

Von festen Stoffen bringt man einige Körnchen bis etwa eine Spatelspitze der pulverisierten Substanz in ein kleines Glasröhrchen, das mit einem Schliff- oder Korkstopfen verschließbar ist. An der Unterseite des Stopfens befindet sich ein Glasknopf zur Anbringung eines Wassertropfens (Vgl. Abbildung 1).



Von Flüssigkeiten dampft man einen bis einige Tropfen in dem genannten Gefäß ein, wobei möglichst nur dessen Boden benetzt werden soll.

Abbildung 1

Nach Zufügen von 1 - 2 Kriställchen Weinsäure gibt man einen bis einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu und setzt den mit einem Wassertropfen versehenen Stopfen auf. Auf einem Asbestdrahtnetz wird nun langsam erwärmt, bis im Röhrchen eine deutliche Bräunung auftritt (der Weinsäurezusatz hat lediglich den Zweck, durch diese Bräunung den Zeitpunkt der Beendigung des Erwärmens anzuzeigen). Nach Abnehmen des Stopfens wird der daran befindliche Wassertropfen auf eine Tüpfelplatte gesetzt und wie vorstehend beschrieben auf Fluorid geprüft.

Gehaltsschätzung: Der so gefundene Fluorgehalt bezieht sich natürlich nur auf das in den hängenden Tropfen gelangte Fluor, also nur auf einen Teil der insgesamt vorhandenen Menge. In vergleichenden Versuchen konnte ermittelt werden, daß rund $1/4$ bis $1/3$ des Gesamtfluors erfaßt wird. Bei Anwendung dieser primitiven "Mikrodestillation" muß also der an Hand der Tüpfelprobe geschätzte Fluorwert noch mit dem Faktor 3 - 4 (Durchschnitt 3,5) multipliziert werden. Man erhält dabei allerdings nur einen sehr ungenauen Wert, was in der Praxis aber

in vielen Fällen ausreichend ist, nämlich dann, wenn nur festgestellt werden soll, wieviel von einem Abdampfückstand oder von der Asche eines organischen Materials für die Perchlorsäure-Wasserdampfdestillation eingewogen werden soll.

Störungen dieses Verfahrens können nur auftreten, wenn die zu untersuchende Substanz größere Mengen einer anderen, bei den Versuchsbedingungen leicht flüchtigen Säure (bzw. deren Salze) enthält. Dadurch kann der p_H -Wert in dem am Stopfen angebrachten Wassertropfen zu stark nach der sauren Seite verändert und hierdurch die Wirksamkeit des Zirkon-Hämatoxylin-Farblacks beeinträchtigt werden. Gleiche Wirkung hat zu langes oder zu starkes Erhitzen, wodurch H_2SO_4 oder SO_2 in den Tropfen gelangen können. Es empfiehlt sich im Zweifelsfall, den auf die Tüpfelplatte gebrachten Tropfen mit einem geeigneten Indikatorpapier auf seinen p_H -Wert zu prüfen. Zu saure Reaktion ($< p_H 3$) läßt sich durch Zugabe einiger Körnchen Natriumacetat ausgleichen.

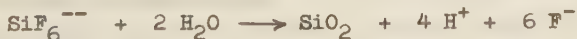
II) Quantitative Fluorbestimmung

A) Maßanalytische Fluorbestimmung. Ausarbeitung eines Verfahrens zur Bestimmung von Fluor mit Thoriumnitrat und Alizarin S

Von den verschiedenen Methoden zur maßanalytischen Fluorbestimmung erschien die Titration mit Thoriumnitrat für kleine Fluormengen besonders geeignet. Sie wird in verschiedenen Modifikationen angewandt 1), 2), 3), 4), 5), 6). Dem Verfahren liegt folgende Reaktion zu Grunde:



Silicofluorid reagiert in gleicher Weise, weil es nach der Gleichung



der Hydrolyse unterliegt.

- 1) J.M. Salsbury u. Mitarb.: Anal. Chemistry 23, 603 (1951).
- 2) H. Ballezo u. O. Kaufmann: Mikrochemie vereinigt m. Mikrochimica Acta 39, 9 u. 14 (1952).
- 3) H.H. Willard u. O.B. Winter: Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 5, 7 (1933); ref. in Chem. Zbl. 104, I, 3982.
- 4) A.M. Bond u. M.M. Murray: Biochem. J. (London) 53, 642 (1953).
- 5) E. Eberius u. W. Kowalski: Z.f. Erzbergbau u. Metallhüttenw. 5, 131 (1952).
- 6) L.J. Hardin: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 36, 237 (1953).

Als Indicator wird Alizarin bzw. das Natriumsalz der Alizarinsulfosäure verwendet. Sobald alles anwesende Fluorid zu unlöslichem Thoriumfluorid umgesetzt ist, erfolgt mit überschüssigem Thorium die Bildung des rotvioletten Thorium-Alizarin-Farblack, was einen Farbumschlag von gelb nach purpurrot zur Folge hat.

Bei der Erprobung dieses Verfahrens wurden besonders die Arbeitsvorschriften von Ballczo¹⁾ und v. Fellenberg²⁾ berücksichtigt. Dabei ergaben sich einige Gesichtspunkte, die für die Erzielung brauchbarer Ergebnisse von Bedeutung sind.

1) Festlegung des Titrationsendpunktes

Die Erkennung des Titrationsendpunktes (Farbumschlag von gelb nach purpurrot) bereitet häufig Schwierigkeiten, die teilweise individueller Art sind, also durch die oft geringe Farbempfindlichkeit des Betrachters verursacht werden. Zu ihrer Beseitigung wurden anstelle von Alizarin andere Indicatoren vorgeschlagen; zum Teil werden daneben noch andere Stoffe zugesetzt. So hat sich z.B. der von Ballczo¹⁾ empfohlene Zusatz von Methylenblau bewährt. Einen nicht unerheblichen Einfluß haben auch Alter und Herkunft des verwendeten Alizarin S-Indicators. Es zeigte sich, daß frisch bereitete Indicatorlösungen mit gleichen Mengen Thoriumnitrat einen weniger intensiv gefärbten Farblack liefern als ältere Lösungen. Ein Einfluß der Herkunft des Indicators ergab sich - neben dem zum Teil unterschiedlichen Farbton von Lösungen gleicher Konzentration - bei chromatographischer Untersuchung der verschiedenen Fabrikate. Mit Hilfe eines Fließmittels, das 2 % tertiäres Natriumcitrat in 5 %igem Ammoniak enthielt³⁾, wurde je 1 Tropfen einer 0,1 %igen Lösung folgender Farbstoffe aufsteigend auf Papier chromatographiert:

- a) Alizarinsulfosäure (Natriumsalz), Alizarin S "Merck" Nr. 6277;
- b) Alizarinsulfosaures Natrium "Schering", Nr. 0156;
- c) Alizarinsulfosäure (Natriumsalz) "Merck", Nr. 6278;
- d) Alizarinsulfosaures Natrium unbekannter Herkunft⁴⁾;
- e) Alizarin S "Bayer".

1) H. Ballczo: Österr. Chemikerzeitung 50, 146 (1949).

2) Th. v. Fellenberg: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 42, 158 (1951).

3) H. Thaler u. G. Sommer: Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 97, 345 (1953).

4) Lieferfirma Bender u. Hobein, München.

Die Farbintensität der 0,1 %igen Lösungen dieser Farbstoffe nahm in der Reihenfolge ihrer Aufzählung von a (hellbraungelb) bis e (dunkelbraun) zu. Dem chromatographischen Verhalten nach erwies sich nur d als einheitlicher Stoff. Die anderen Proben zeigten alle eine unter der UV-Lampe grünlich fluorescierende Nebenzone; bei b verblieb zudem auf der Startlinie ein fluorescierender Fleck. Abbildung 2 zeigt das erhaltene Chromatogramm ohne Berücksichtigung der Steighöhe des Lösungsmittels:

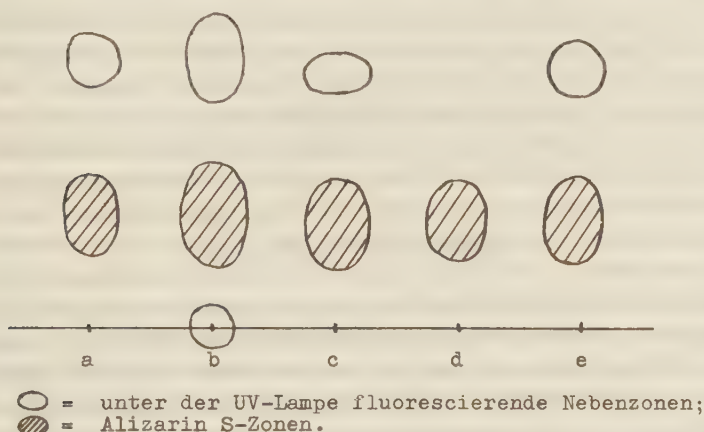


Abbildung 2

Das Ergebnis dieser Versuche läßt es verständlich erscheinen, daß beim Arbeiten mit unterschiedlichen Farbstoffsorten mehr oder weniger unbefriedigende Farbumschläge des Indicators erhalten werden können.

Für die eigenen maßanalytischen Fluorbestimmungen wurde obiges Präparat d in mindestens 3 Wochen alter Lösung verwendet. Für diese Wahl war die Tatsache mitbestimmend, daß sich der benützte Indicator zur Erzielung eines möglichst niedrigen Blindwertes (= diejenige Menge Thoriumnitrat, die einer fluorfreien Farbvergleichslösung zur Farblackbildung zugesetzt werden muß) eignen soll. Eine weitgehende Berücksichtigung der Eigenschaften des verwendeten Alizarin S-Materials sowie des subjektiven Farbempfindens erreicht man, indem man zur Festlegung des Blindwertes wie folgt verfährt:

In Anlehnung an die auf S. 45 beschriebene Arbeitsvorschrift werden aus Wasser, Alizarin S-Indicatorlösung, Natronlauge und Perchlorsäure hergestellte fluorfreie Vergleichslösungen zur Titration vorbereitet. Anstelle der Titration wird in diesen Lösungen durch Thoriumnitratzusätze von verschiedener Höhe ein Thorium-Alizarin-Farblack gebildet, der je nach Thoriummenge unterschiedliche Farbintensität besitzt. (Beispiel: zu den einzelnen Proben werden 0,08, 0,09, 0,10 bzw. 0,11 ml 0,01 n-Thoriumnitratlösung gegeben). NaF-Standardproben mit wechselndem Fluorgehalt (z.B. mit 25, 50, 75, 100 bzw. 200 µg F je Probe) werden hierauf in gleicher Weise für die Titration vorbereitet und mit 0,01 n-Thoriumnitratlösung langsam zunächst auf den Farbton der Vergleichsprobe mit dem niedrigsten Thoriumnitratzusatz titriert (im vorstehenden Beispiel Vergleichslösung mit 0,08 ml 0,01 n-Thoriumnitratlösung). Nach Notierung des Verbrauchs an Maßlösung wird die gleiche Probe vorsichtig weitertitriert auf den Farbton der Vergleichsprobe mit dem nächsthöheren Thoriumnitratgehalt (im obigen Beispiel mit 0,09 ml 0,01 n-Thoriumnitratlösung). In diesem Sinne wird weiter verfahren, bis jede fluorhaltige Probe gegen jede der vorbereiteten Vergleichslösungen titriert ist und die entsprechenden Werte vorliegen. Diese Werte vergleicht man mit den für jeden einzelnen Fluorgehalt zu errechnenden theoretischen Werten. (Theoretischer Wert in ml = $\frac{\text{Thoriumnitratzusatz zur Vergleichsprobe in ml} + \text{Fluorgehalt der titrierten Probe in } \mu\text{g}}{190}$; 1 ml 0,01 n-Thoriumnitratlösung entspricht 190 µg Fluor) Diejenige Vergleichsprobe, für welche die beste Übereinstimmung zwischen theoretischen Werten und Titrationsergebnissen erhalten wird, enthält den für die verwendete Alizarin S-Lösung geeignetsten Thoriumnitratzusatz. Seine Festlegung braucht für jede Alizarin S-Indicatorlösung nur einmal zu erfolgen, sofern eine mindestens 3 Wochen alte Lösung verwendet wird.

Die für diese wie auch alle anderen Versuche gebrauchten NaF-Standardlösungen wurden in KAUTEX-Flaschen aufbewahrt und blieben so 1 Jahr und länger verwendbar. Zur Kontrolle in Glasflaschen aufbewahrte NaF-Lösungen veränderten im Lauf der Zeit ihren p_H -Wert nach der alkalischen Seite, es kam teilweise zu geringfügigen Ausfällungen und der Fluorgehalt der Lösungen nahm etwas ab.

2) Rücktitration eines Thoriumnitrat-Überschusses

NaF-Standardlösungen mit bekanntem Fluorgehalt wurden nach Alizarin S-Zusatz mit einem Überschuß an 0,01 n-Thoriumnitratlösung versetzt und dieser mit einer NaF-Standardlösung zurückzutitrieren versucht. Es zeigte sich, daß dies zwar möglich ist, jedoch werden dabei ungenauere Ergebnisse als bei direkter Titration erhalten.

In ähnlicher Weise verliefen Versuche, in Anlehnung an die Thoriumbestimmung nach F l a s c h k a u. Mitarb.¹⁾ einen Überschuß an 0,01 n-Thoriumnitratlösung mit Komplexon (Titriplex III) zu bestimmen und aus dem Ergebnis die anwesende Fluormenge zu berechnen. Mit dieser Arbeitsweise ist die bei direkter Titration mit Thoriumnitrat mögliche Genauigkeit nicht zu erreichen. Die zitierte Methode der Thoriumbestimmung mit Komplexon eignet sich für die Titerstellung bei Thoriumnitrat-Normallösungen.

3) Titration in Fraktionen

Th. v. F e l l e n b e r g²⁾ bestimmt Fluor nach Abtrennung durch Perchlorsäure-Wasserdampfdestillation, ohne das erhaltene Destillat einzuengen. Statt dessen werden so viele 40 ml - Fraktionen des Destillats in der Reihenfolge ihres Anfalls mit Thoriumnitrat titriert, bis eine fluorfremde Fraktion erhalten wird. Nach diesem Verfahren sind jedoch nur dann gute Ergebnisse zu erzielen, wenn der Fluorgehalt des Untersuchungsmaterials in günstigen Bereichen liegt (etwa 50 - 150 µg F) und keine Verzögerung des Überdestillierens eintritt. Andernfalls besteht die Möglichkeit, daß durch "Ziehen" des Indicatorschlags (vgl. Abschnitt 4) bzw. durch Summierung von Fehlern (bei der Notwendigkeit mehrerer Einzeltitrationen) ungenaue Werte erhalten werden.

4) Störungen

a) Störung durch größere Fluormengen: Je mehr Fluor die zu titrierende Probe enthält, desto unschärfer wird der Umschlag

1) H. F l a s c h k a u. Mitarb.: Mikrochimica Acta 1953, 345.

2) Th. v. F e l l e n b e r g: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 42, 158 (1951).

des Indicators. Daneben kann bei höheren Fluorgehalten ein Ausflocken des Farblacks auftreten, was den Farbvergleich mit der Vergleichsprobe unmöglich macht. Aus diesem Grunde sollten möglichst nicht mehr als 150 - 200 μg Fluor vorliegen. Außerdem ist zur Verringerung dieser Störungen langsam zu titrieren (höchstens 1 Tropfen Maßlösung in 5 sec).

b) Störung durch Luftkohlensäure: Bei Fluorbestimmungen in alkalisch eingeeengten Destillaten nach der Arbeitsvorschrift von Ballczo¹⁾ wurden häufig nur Bruchteile des vorhandenen, als NaF-Standardlösung zugegebenen Fluors wiedergefunden; gelegentlich trat der Indicatorumschlag bereits nach Zugabe von Thoriumnitratmengen auf, die geringer waren als der Thoriumnitratzusatz zur Vergleichsprobe. Als mutmaßliche Ursachen dieser schlechten Ergebnisse wurden folgende Möglichkeiten überprüft und als Fehlerquellen ausgeschieden:

- 1) Verzögerung des Überdestillierens von Fluor;
- 2) Fluorverluste bei der Destillation;
- 3) Fluorverluste während des Einengens der Destillate.

Demnach mußte die Fehlerquelle in der Titrationsphase selbst liegen. Einen diesbezüglichen Hinweis bot die Tatsache, daß die Einstellung des p_{H} -Wertes mit Hilfe des Alizarin S-Indicators (vgl. Arbeitsvorschrift S. 45) bei alkalisch eingeeengten Lösungen Schwierigkeiten bereitete, da kein scharfer Indicatorumschlag erhalten wurde. Die mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösungen nahmen während des Eindampfens aus der Luft so viel Kohlensäure auf, daß hierdurch ein Pufferungseffekt auftrat und der für die Titration erforderliche p_{H} -Wert von 3,4 durch den laut Arbeitsvorschrift genormten Perchlorsäurezusatz nicht erreicht wurde.

In vergleichenden Versuchen konnte festgestellt werden, daß durch verschieden hohen Zusatz von Sodalösung zu NaF-Standardlösungen und bei Einhaltung der gegebenen Arbeitsvorschrift umso weniger Fluor durch die Titration wiedergefunden wurde, je mehr Sodalösung zugesetzt worden war. Die Messung der p_{H} -Werte in dieser Versuchsreihe ergab folgendes: Nachdem in den gegen Alizarin S zunächst alkalisch reagierenden Lösungen durch Säurezusatz ein Indicatorumschlag nach gelb erfolgt war (p_{H} 5,5)

1) H. Ballczo u. O. Kaufmann: Mikrochemie vereinigt m. Mikrochimica Acta 38, 237 (1951).

bewirkt weiterer Zusatz einer festgelegten Menge (laut Arbeitsvorschrift 1,8 ml) an 0,01 n-Perchlorsäure eine umso geringere weitere p_H -Senkung, je mehr Sodalösung vorher zugegeben worden war.

Zur Beseitigung dieser Störung muß die während des alkalischen Einengens in die Lösung gelangte Kohlensäure wieder entfernt werden. Durch Versuche wurde ermittelt, daß dies nach schwacher Ansäuerung durch kurzes Erhitzen oder durch Durchleiten eines schwachen Luftstroms geschehen kann, ohne daß hierdurch feststellbare Fluorverluste auftreten. Für die Praxis hat sich dabei das Durchsaugen von Luft gegenüber kurzer Erhitzung besser bewährt. Zudem ergibt sich aus obigen Untersuchungsergebnissen, daß die nach dieser Kohlensäureentfernung für die p_H -Einstellung noch benötigte Natronlauge carbonatfrei sein muß.

c) Störung durch das Gefäßmaterial: Eine weitere, von dem eben beschriebenen Sachverhalt unabhängige Störung der Fluorbestimmung kann auftreten, wenn für das Eindampfen fluorhaltiger Lösungen ungeeignete Gefäße verwendet werden. Bei vergleichenden Versuchen zeigte sich, daß z.B. Porzellanschalen als Eindampfgefäße teils brauchbare, teils zu niedrige Fluorwerte bei der nachfolgenden Fluorbestimmung verursachten. Dabei ergab sich unter anderem, daß eine bestimmte, dem Aussehen nach einwandfreie Schale immer wieder die schlechtesten Fluorwerte lieferte. Auf Grund dieser Erfahrungen wurden für die eigenen Versuche nur Platinschalen und -tiegel benützt. Bei Verwendung anderer Geräte ist zumindest deren Überprüfung auf ihre Tauglichkeit zu empfehlen.

Ähnliche Beobachtungen sind auch aus der Literatur bekannt ^{1), 2)}, während auch häufig auf die Verwendung von Platingeräten zugunsten von Glas, Porzellan, Nickel u.a. beim Eindampfen von Lösungen sowie auch bei Veraschung des Untersuchungsgutes verzichtet wird.

-
- 1) F.J. McClure: Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 11, 171 (1939);
ref. in Chem. Zbl. 110, II, 2948.
- 2) H.R. Shell u. R.L. Craig: Anal. Chemistry 26, 996 (1954).

B) Colorimetrische Fluorbestimmung

1) Überprüfung verschiedener Verfahren

Die angenäherte colorimetrische Fluorbestimmung läßt sich in einfacher Form ausführen durch visuellen Vergleich der Probe unbekannten Fluorgehalts mit einer Standardreihe, nachdem in den Proben durch Zusatz eines geeigneten Reagens unterschiedliche Färbungen hervorgerufen wurden. Genauere Ergebnisse liefert die Messung der durch Fluorid in einem gefärbten System verursachten Extinktionsveränderungen mit Hilfe eines leistungsfähigen Photometers. Für die eigenen Versuche wurde hierfür das Gerät "Elko II" der Fa. Zeiß verwendet. Zur Ermittlung eines möglichst leistungsfähigen und empfindlichen Verfahrens wurde eine Reihe der wichtigsten in Frage kommenden Reagentien unter Verwendung von NaF-Standardlösungen vergleichsweise auf ihre Eignung geprüft.

a) Eisen(III)-Methoden: Die intensive Färbung verschiedener Verbindungen des dreiwertigen Eisens wird durch Fluorid aufgehellt oder ganz zerstört. Dies wird verursacht durch Bildung des stabilen farblosen $[\text{FeF}_6]^{---}$ -Komplexes. Fluorbestimmungsmethoden, die auf dieser Reaktion aufbauen, verwenden Eisen in Form des Rhodanids, Bromids, Salicylats, Sulfosalicylats, Acetylacetonats oder auch die Eisen-Ferron-Verbindung. Aus der Reihe dieser Möglichkeiten wurde Eisen(III)-salicylat nach einer Vorschrift von Kortüm - Seiler¹⁾ erprobt. Dabei wurden nur geringe Extinktionsunterschiede erhalten; das Verfahren ist also nicht sehr empfindlich (Vgl. Abb. 3, S. 35).

b) Peroxotitanylsulfat-Methode: Auch die Bleichung von Peroxotitanylsulfat durch Fluorid kann für die Fluorbestimmung herangezogen werden. Dabei wird die rotgelbe Peroxydverbindung durch Bildung des stabilen farblosen $[\text{TiF}_6]^{--}$ -Komplexes entfärbt. Für dieses Verfahren bestehen verschiedene Arbeitsvorschriften. In Anlehnung an die Vorschrift von Monnier u. Mitarb.²⁾ wurde ein Peroxotitanylsulfat-Reagens hergestellt und zur Fluorbestimmung verwendet. Bei Anwendung des Filters S 45 im "Elko II"

1) M. Kortüm-Seiler: Angew. Chemie A 59, 159 (1947); ref. in Z. anal. Chemie 129, 169 (1949).

2) D. Monnier u. Mitarb.: Helv. chim. Acta 31, 929 (1948); ref. bei R. Klement, S. 221 (s. Anhang).

wurden damit Extinktionswerte erhalten, die gegenüber den vorstehend unter a) beschriebenen Ergebnissen nicht günstiger lagen (vgl. Abb. 3, S. 35).

c) Zirkon-Farblack-Methoden: Verschiedene Farblacke des Zirkons werden durch Fluorid unter Bildung des $[\text{ZrF}_6]^{--}$ -Komplexes ebenfalls ausgebleicht, so der Zirkon-Hämatoxylin-Farblack, ferner die Farblacke mit Purpurin und mit Alizarin. Diese Entfärbungsreaktionen können zur colorimetrischen Fluorbestimmung benützt werden.

Das von G a d und N a u m a n n ¹⁾ beschriebene Verfahren der Fluorbestimmung mittels Zirkon-Hämatoxylin-Reagens erwies sich im Bereich von 0 - 50 µg F als sehr empfindlich. Bei höheren Fluorgehalten zeigt die Eichkurve der Extinktionswerte ein starkes Abflachen (vgl. Abb. 3, S. 35), so daß die Genauigkeit der Methode im Bereich oberhalb von 50 µg F rasch abnimmt.

Das von J a k l ²⁾ ausgearbeitete Verfahren der Entfärbung des Zirkon-Purpurin-Farblacks wurde nach der im Handbuch der analytischen Chemie ³⁾ gegebenen Arbeitsvorschrift überprüft. Nach diesen Angaben war die Messung mit Hilfe eines Braunfilters vorzunehmen. Da ein solches Filter im Filtersatz des "Elko II" nicht vorhanden war, wurde zunächst das Filter S 55 E und dann wegen der damit erzielten unbefriedigenden Ergebnisse das Filter S 53 verwendet, wobei mit letzterem die besseren Ergebnisse erhalten wurden (vgl. Abb. 3, S. 35). Wie bereits in der zitierten Arbeitsvorschrift angegeben wird, ist dieses Verfahren nur für Fluormengen bis zu 50 µg pro Ansatz geeignet.

Die colorimetrische Fluorbestimmung mit Hilfe des Zirkon-Alizarin-Farblacks wird in der Literatur in verschiedenen Modifikationen beschrieben, wobei die Mengenverhältnisse zwischen Zirkon und Alizarin teilweise beträchtliche Unterschiede aufweisen. So verwenden B u m s t e a d und W e l l s ⁴⁾ 0,30 g $\text{ZrOCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ auf 0,35 g Alizarin S, während im Reagens

1) G. Gad u. K. Naumann: Gas- u. Wasserfach 81, 183 (1938).

2) F. Jakl: Mikrochemie vereinigt m. Mikrochimica Acta 32, 195 (1944).

3) R. Klement, S. 199 (s. Anhang).

4) H.E. Bumstead u. J.C. Wells: Anal. Chemistry 24, 1595 (1952).

nach Megregian und Maier ¹⁾ 0,172 g $ZrOCl_2 + 8 H_2O$ auf die gleiche Menge Alizarin S treffen. Die beiden, von den genannten Autoren angegebenen Arbeitsvorschriften wurden überprüft, wobei mit dem Reagens nach Bumstead und Wells die besseren Ergebnisse erhalten wurden (vgl. Abb. 3, S. 35).

Vergleich der verschiedenen colorimetrischen Methoden

Tabelle 1 enthält die bei der beschriebenen Überprüfung der colorimetrischen Methoden erhaltenen Extinktionswerte. Der Verlauf der zugehörigen einzelnen Kurven (vgl. Abb 3, S. 35) verdeutlicht Empfindlichkeit und Anwendungsbereich der verschiedenen Verfahren. Der weitere gradlinige Verlauf der Kurven a und b für den Bereich oberhalb von 120 μg F konnte für diese graphische Darstellung entfallen.

Tabelle 1

μg F pro Ansatz (50 ml)	Extinktionen bei Verwendung von				
	Eisensalicylat	Peroxotantalylsulfat	Zirkon-Hämatoxylin	Zirkon-Purpurin	Zirkon-Alizarin
Versuchsreihe	a	b	c/I	c/II	c/III
0	0,311	0,270	1,09	0,329	0,682
10			0,838	0,248	0,613
20		0,264			0,549
25			0,575	0,152	
30	0,297				0,472
40		0,256			0,403
50			0,197	0,094	0,341
60	0,293	0,250			0,274
70					0,212
75			0,098		
80					0,161
90					0,117
100			0,075	0,093	0,083
120	0,268				0,043
180	0,248				
200		0,212			

1) St. Megregian u. F.J. Maier: J. Amer. Water Works Assoc. 44, 239 (1952).

Die Schichtdicke wurde bei diesen Messungen der Farbintensität der Lösungen angepaßt. Sie betrug

bei Versuchsreihe a	2 cm;	bei Versuchsreihe c/I	5 cm;
"	"	"	"
b	2 cm;	"	c/II 2 cm;
"	"	"	c/III 5 cm.

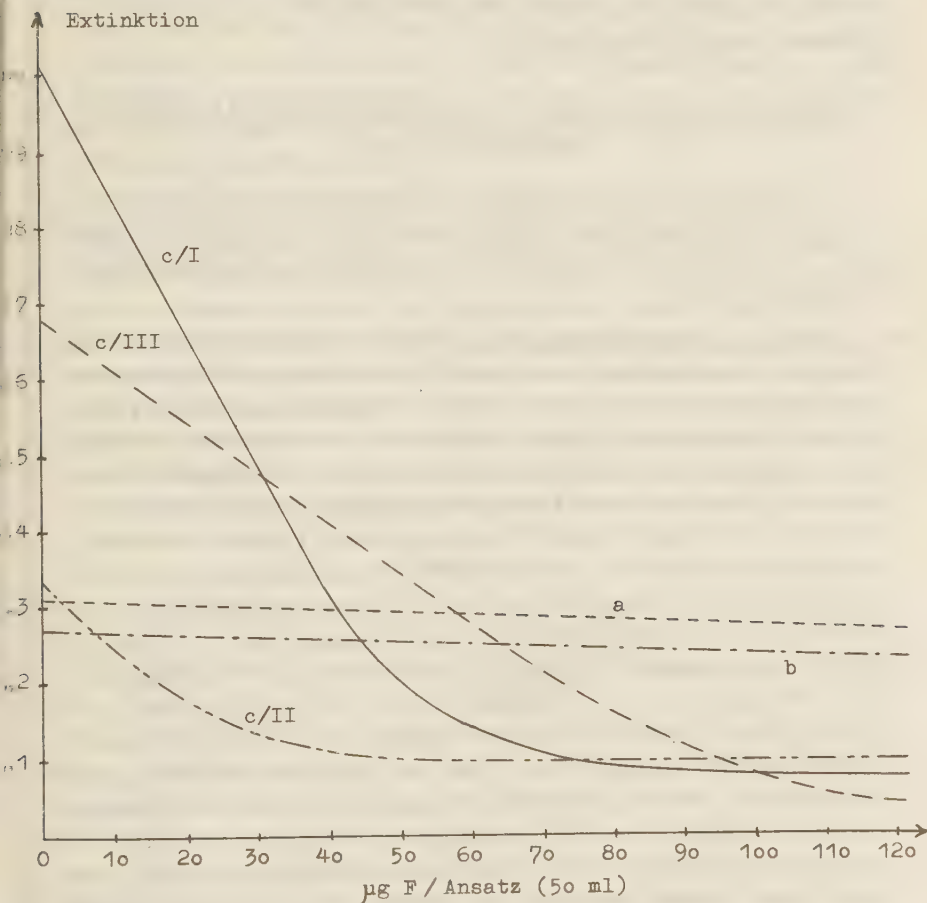


Abbildung 3

Es zeigte sich, daß die erprobte Eisen(III)-salicylat- sowie die Peroxotitanylsulfat-Methode wegen ihrer geringen Empfindlichkeit für die Bestimmung kleiner Fluormengen aus- scheiden. Auch der Zirkon-Purpurin-Farblack ergab im Vergleich zu den beiden anderen Zirkon-Methoden ein nicht befriedigen- des Ergebnis. Die Extinktionswerte für das Zirkon-Hämatoxylin-

Reagens durchlaufen zwar nahezu den gesamten zur Verfügung stehenden Bereich, nähern sich aber bei Fluormengen über $50 \mu\text{g}$ bereits dem flach auslaufenden Teil der Kurve. Das etwas weniger empfindliche Zirkon-Alizarin-Verfahren bietet dagegen den Vorteil, daß es den Bereich von $0 - 100 \mu\text{g}$ Fluor sehr gut erfaßt. Aus diesem Grunde wurde es den weiteren Untersuchungen zugrundegelegt.

2) Ausarbeitung einer Fluorbestimmungsmethode mit Zirkon-Alizarin-Farblack

Bei der colorimetrischen Fluorbestimmung mit Zirkon-Alizarin-Farblack sind einige Fehlerquellen zu berücksichtigen, die im einzelnen untersucht wurden und nachfolgend beschrieben sind.

a) Einfluß der Entwicklungszeit: Die Zeitspanne zwischen dem Zusetzen der Reagenslösung zur fluorhaltigen Probelösung und der Feststellung der eingetretenen Farbänderung beeinflusst letztere wesentlich. Dabei laufen zwei verschiedene Vorgänge nebeneinander ab: Aus dem gelborange gefärbten Reagens bildet sich erst nach der Verdünnung langsam der rote Zirkon-Alizarin-Farblack. Dessen Bleichung durch Fluorid benötigt ebenfalls einige Zeit, so daß sich die Maxima der Farblackbildung und der Ausbleichung erst allmählich einstellen. So wurde z.B. in einem Probeansatz mit $50 \mu\text{g F}$ in 50 ml nach Ablauf von 2 Stunden ein Extinktionswert von $0,303$ gemessen. Nach weiteren 25 bzw. 50 Minuten (= 2 Std. 25 Min. bzw. 2 Std. 50 Min. nach Ansatz) hatte sich dieser Wert auf $0,316$ bzw. $0,328$ erhöht. Hieraus folgt, daß der Zeitraum zwischen Ansatz und Messung ("Entwicklungszeit") genormt und genau eingehalten werden muß. Dies ist besonders zu beachten, wenn eine umfangreiche, mehrere Proben umfassende Meßreihe vorliegt. Der zeitliche Abstand zwischen dem Ansetzen der einzelnen Proben ist dann so zu staffeln, daß für die mit der Messung verbundenen Arbeiten genügend Zeit bleibt. Bewährt hat sich eine Entwicklungszeit von 2 Stunden. Die Farblackbildung bzw. die Bleichung ist dann zwar noch nicht völlig, aber doch soweit abgeschlossen, daß eine Verlängerung dieser Zeitspanne keine Vorteile mehr ergeben würde. Erwähnt soll in diesem Zusammenhang auch werden, daß größere Temperaturdifferenzen ebenfalls die Meßwerte beeinflussen.

b) Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration: Die zur Fluorbestimmung verwendete Probelösung muß neutral sein. Alkalisch eingeengte Destillate sind daher zu neutralisieren. Geschieht dies nicht, so werden zu hohe Extinktionswerte, also zu niedrige Fluorwerte erhalten. Nicht alkalisch eingeengte Destillate reagieren dagegen sauer und müssen mit NaOH neutralisiert werden. Diese Neutralisation kann erfolgen, indem ein im sauren Bereich farbloser Indicator (Phenolphthalein, p-Nitrophenol) verwendet wird oder es wird an einem aliquoten Teil der Probelösung der zur Neutralisation erforderliche Säure- bzw. Laugezusatz ermittelt.

c) Einfluß der anwesenden Fremdsalze: Nach obigem Absatz b) für die Fluorbestimmung vorbereitete Untersuchungslösungen unterscheiden sich gegenüber den für die Aufstellung der Eichkurve verwendeten, nur NaF enthaltenden Proben durch einen mehr oder weniger großen Fremdsalzgehalt. Dieser Umstand wurde bisher nicht genügend berücksichtigt. Unter Zusatz von NaOH und der jeweils aliquoten Menge HCl zu NaF-Lösungen durchgeführte Versuche haben ergeben, daß mit zunehmender Menge dieser Zusätze höhere Extinktionswerte erhalten und damit zu geringe Fluormengen gefunden wurden (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2

Vorgelegt µg F	Zusatz von 0,77 n-NaOH ml +)	Diesem Zusatz entsprechende Menge NaCl mg	Extinktion	Gefunden µg F
50	0	0	0,303	49,9
50	0,5	22,5	0,310	48,8
50	1,0	45,0	0,319	47,7
50	1,5	67,5	0,321	47,3
50	2,0	90,0	0,326	46,6

+) Die zugegebene NaOH wurde jeweils durch aliquote Mengen HCl neutralisiert. Von einem direkten Zusatz von NaCl wurde abgesehen, um die auch sonst für die Bestimmung benutzte fluorfreie Natronlauge und Salzsäure zu verwenden.

Dieser Befund klärt widerspruchsvolle Angaben der Literatur. Während nämlich G a b o w i t s c h ¹⁾ berichtet,

1) R.D. Gabowitsch: Hyg. u. Sanitätswesen (russ.) 1951, Nr. 10, 17; ref. in Chem. Zbl., 123, 2904 (1952).

daß anwesendes Chlorid die Fluorwerte senkt, soll nach Hackl¹⁾ der Zirkon-Alizarin-Farblack durch NaCl gebleicht werden, wodurch also zu hohe Fluorwerte erhalten würden. Zudem wird auch für den Thorium-Alizarin-Farblack wiederholt angegeben, daß er durch Chlorid gebleicht wird²⁾, so daß ein gleiches Verhalten für den Zirkon-Alizarin-Farblack angenommen werden könnte. Daß dies jedoch nicht zutrifft, haben die Ergebnisse wiederholter eigener Versuche bewiesen (bezüglich einer Ausnahme vgl. S. 40). Nun ist beim Vorliegen besonders geringer Fluormengen die Verwendung des ganzen, alkalisch eingeeengten Destillats oder dessen Hauptteils für die Fluorbestimmung erforderlich. Gerade in diesem Fall muß sich der beschriebene Effekt besonders stark auswirken. Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, die nachfolgend beschrieben sind.

In Kontrollversuchen ergab sich, daß in Destillaten, die keinen oder einen zu geringen Alkalizusatz vor dem Einengen erhalten hatten, alles oder ein großer Teil des vorliegenden Fluors beim Eindampfen verlorenging. Es konnte also auf den Alkalizusatz nicht verzichtet werden. Jedoch wurde zunächst versucht, durch Vermeidung jedes NaOH-Überschusses beim alkalisch Machen (Phenolphthalein als Indicator oder Benützung einer Glaselektrode) die genannte Störung zu beseitigen. Dies gelang nicht. Die Verwendung von Ammoniak anstelle von NaOH - hier war damit zu rechnen, daß ein Überschuß während des Eindampfens zum größten Teil wieder ausgetrieben wurde - brachte ebenfalls keine besseren Ergebnisse. Auch die Vermutung, daß während des Eindampfens der alkalischen Lösungen aus der Luft aufgenommenes CO₂ in ähnlicher Weise wie bei der Titration (vgl. S. 30) die Ursache der Störung sein könnte, bestätigte sich nicht, nachdem eine CO₂-Entfernung in der auf S. 31 beschriebenen Art keine Verbesserung ergab. Hierauf wurde versuchsweise die zur Neutralisation der schwach alkalischen, eingeeengten Lösungen bisher verwendete HCl durch HClO₄ oder H₂SO₄ ersetzt. Dabei wurden mit HClO₄ die gleichen Resultate erhalten wie mit HCl, während mit H₂SO₄ erwartungsgemäß wesentlich zu hohe Fluorwerte erzielt wurden.

1) O. Hackl: Z. anal. Chemie 116, 92 (1939); ref. in Chem. Zbl. 110, I, 4507 (1939).

2) H. Balczó u. O. Kaufmann: Mikrochemie vereinigt m. Mikrochimica Acta 38, 237 (1951).

Ausgehend von der Annahme, daß die durch die beschriebenen Maßnahmen nicht auszuschaltende Störung ein Salzfehler sei, wurde schließlich versucht, diesen durch Zusatz größerer Mengen NaCl zum Reagens zu beheben. Um die hierfür günstigste NaCl-Menge zu ermitteln und um die Bereitung mehrerer Reagenslösungen mit unterschiedlichem NaCl-Gehalt zu vermeiden, wurde zunächst so vorgegangen, daß in verschiedenen Versuchsreihen NaF-Standardlösungen beim Ansatz mit größeren NaCl-Zusätzen von verschiedener Höhe versehen wurden. Innerhalb der dadurch gebildeten Gruppen (I - V in der folgenden Tabelle 3) mit verschiedenem NaCl-Gehalt erhielten die einzelnen Proben noch Zusätze von 0, 20 bzw. 50 mg NaCl. Diese Mengen entsprechen etwa den Salzmenngen, die bei Fluorbestimmung in einer alkalisch eingeeengten Lösung (Fluordestillat) nach deren Neutralisation vorliegen. Im übrigen wurde Reagens und Arbeitsvorschrift nach Bumstead und Wells¹⁾ zur Fluorbestimmung benützt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse bringt Tabelle 3:

Tabelle 3

Gegeben		Extinktion bei NaCl-Zusatz zum 50 ml-Ansatz				
F µg	NaCl mg	I ohne Zusatz	II 0,5 g	III 1,0 g	IV 2,0 g	V 4,0 g
50	0	0,308	0,359	0,381	0,402	0,389
50	20	0,313	0,364	0,378	0,404	0,391
50	50	0,318	0,367	0,379	0,403	0,389
75	0	0,160	0,202	0,210	0,230	0,208
75	20	0,163	0,201	0,209	0,228	0,204
75	50	0,167	0,203	0,211	0,229	0,206

Hierzu ist zu bemerken, daß Schwankungen des Extinktionswertes um 0,002 Einheiten nach oben oder unten auch bei völlig gleich behandelten Proben gleichen Fluorgehalts vorkommen können und im wesentlichen wohl durch die Grenzen der Leistungsfähigkeit des Gerätes bedingt sind. Umgerechnet auf Fluor bedeutet dies im vorliegenden Fall Abweichungen von $\pm 0,5$ bis 1 µg Fluor.

Die Tabelle zeigt, daß beim NaCl-freien Reagens die durch den Salzzusatz verursachten Abweichungen der Extinktions-

¹⁾ H.E. Bumstead u. J.C. Wells: Anal. Chemistry 24, 1595 (1952).

werte zwar nicht sehr beträchtlich sind; jedoch ist deutlich die Tendenz erkennbar, mit dem Salzzusatz anzusteigen, was zur Verfälschung der Fluorwerte führen muß. Diese Tendenz wird durch NaCl-Zusatz ausgeschaltet, wie in den Spalten II bis V zum Ausdruck kommt. Dabei scheint ein NaCl-Zusatz von 0,5 g pro Ansatz noch zu wenig zu sein, wie sich aus den 50 µg F - Werten in Spalte II schließen läßt. Darum wurde dem weiterhin verwendeten Zirkon-Alizarin-Reagens soviel NaCl zugesetzt, daß auf einen Bestimmungsansatz von 50 ml 1,5 g NaCl treffen. Diese Menge ist im Reagens nach Bumstead und Wells nicht löslich, weshalb eine Verdünnung erforderlich war (vgl. Arbeitsvorschrift S. 46). Mit diesem abgeänderten Reagens wurden gute Ergebnisse erhalten. Es muß vor Gebrauch nicht mehr verdünnt werden und ist 1 Jahr und länger haltbar und verwendbar.

Weiterhin zeigt die Tabelle, daß mit steigendem NaCl-Zusätzen zum Ansatz (bis zu 2 g / 50 ml) die Extinktion erhöht und somit die zugehörige Eichkurve nach oben verlagert wird und zwar parallel zu der Eichkurve für das NaCl-freie Reagens. Bei Zusatz von 4 g NaCl pro Ansatz tritt dagegen eine Umkehr dieser Tendenz ein. Hier scheint sich die an anderer Stelle (vgl. S. 37/38) behandelte Bleichung des Zirkon-Alizarin-Farblacks durch Chlorid bemerkbar zu machen.

C) Arbeitsvorschrift

Unter Zugrundelegung der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Ergebnisse und Erfahrungen ergab sich die im folgenden dargestellte Arbeitsweise zur Bestimmung kleiner Fluormengen in Wässern und Lebensmitteln.

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß - sofern organische Stoffe abwesend sind - das Untersuchungsgut zunächst einer Perchlorsäure-Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Sind größere Mengen an organischen Stoffen anwesend, so wird vor dieser Abtrennung des Fluors eine alkalische Veraschung der Probe durchgeführt. Das bei der Wasserdampfdestillation erhaltene Destillat wird sodann für die eigentliche Fluorbestimmung verwendet, wofür zwei Möglichkeiten in Frage kommen:

- a) Maßanalytische Bestimmung durch Titration mit Thoriumnitrat und Natriumalizarinsulfonat (Alizarin S) als Indicator;
- b) colorimetrische Bestimmung durch Ausbleichung des aus Zr^{+++} und Alizarin S gebildeten Farblacks.

Bei Vorliegen ausreichender Fluormengen kann deren Ermittlung maßanalytisch sowie colorimetrisch erfolgen (Doppelbestimmung). Bei sehr geringem Fluorgehalt muß man sich auf eine der beiden Bestimmungsarten beschränken.

1) Vorbereitung des Untersuchungsgutes

a) Anzuwendende Menge an Untersuchungsmaterial: Um die für die Fluorbestimmung zu verwendende günstigste Menge des Untersuchungsmaterials zu ermitteln, ist es oft angezeigt, in einer, im Sinne der folgenden Abschnitte b) bzw. c) vorbehandelten Teilprobe den Fluorgehalt annähernd zu schätzen. Dies geschieht nach der auf S. 22 - 25 gegebenen Vorschrift. Auf Grund des erhaltenen Ergebnisses bemißt man die Substanzmenge für den Hauptversuch so, daß nach Möglichkeit mindestens 50 µg Fluor, höchstens aber 500 µg Fluor vorliegen.

b) Eindampfen von Lösungen (Wässern): Sauer bis neutral reagierende Lösungen sind vor dem Eindampfen mit Natronlauge leicht alkalisch zu machen, wobei Phenolphthalein als Indicator dienen kann. Nach Möglichkeit soll das Einengen in einer Platinschale erfolgen, da bei Verwendung anderen Materials zu niedrige Fluorwerte erhalten werden können (vgl. S. 31). Stehen keine Platingeräte zur Verfügung, so ist das verwendete Gefäß in Modellversuchen auf seine Brauchbarkeit zu prüfen.

c) Veraschung organischen Materials: Enthält das Untersuchungsgut mehr als nur Spuren von organischer Substanz, so ist die Probe durch Veraschung bei 600 °C zu mineralisieren. Hinsichtlich der hierfür zu verwendenden Gefäße gilt sinngemäß das vorstehend unter b) gesagte. Saure Reaktion ist auch hier zu vermeiden. Dies wird erreicht durch vorhergehendes Eintrocknen des Untersuchungsmaterials nach Durchfeuchtung mit n-Magnesiumacetatlösung (101,236 g $Mg(CH_3COO)_2 + 4 H_2O$ / l). Neben der Fluorfixierung wird durch diesen Zusatz die Veraschung gefördert. Unter bestimmten Umständen, etwa bei hohem Kalkgehalt der Substanz, kann der Magnesiumacetatzusatz unterbleiben. Eine schonende und rasche Mineralisierung wird im allgemeinen erzielt, wenn die völlig trockene Probe unter gelegentlichem

Umwenden bei schwacher Flamme verkohlt und anschließend im Glühofen verascht wird. Die erhaltene Asche soll möglichst hell sein, jedoch ist eine mäßige Graufärbung nicht immer zu vermeiden und stört den weiteren Gang der Analyse nicht.

2) Isolierung des Fluors durch Perchlorsäure-Wasserdampfdestillation

- a) Reagentien:
- 1) Perchlorsäure p.a., etwa 70 %ig;
 - 2) Siliciumpulver;
 - 3) Silberperchloratlösung, etwa 5 %ig;
 - 4) Wasserstoffperoxydlösung, 3 %ig.

b) Ausführung: Die nötigenfalls nach Abschnitt 1 (S. 41) vorbehandelte Substanz wird in das Destilliergefäß (vgl. Abb. 4)

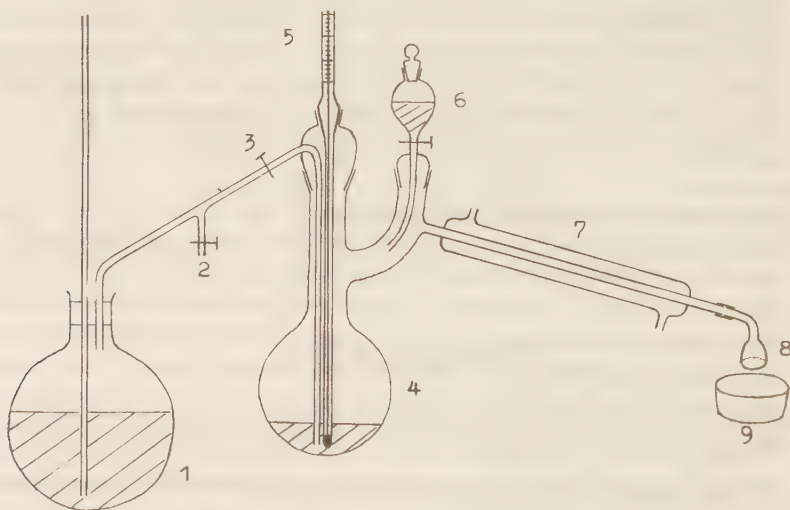


Abbildung 4

Apparatur zur Wasserdampfdestillation

- 1 Wasserdampfentwickler, etwa 2 Liter Wasser fassend.
- 2 Ableitung für Wasserdampfüberschuß (Schlauchklemme).
- 3 Regulierung der Wasserdamp fzufuhr (Schlauchklemme).
- 4 Destillierkolben (250 ml Claisenkolben mit 29er-Normalschliffen).
- 5 Thermometer, Skala bis 200 °C außerhalb des Kolbens.
- 6 Tropftrichter für Perchlorsäure-Zufuhr, etwa 25 ml fassend.
- 7 Kühler mit 30 cm langem Kühlmantel.
- 8 Glockenförmiger Ansatz am Kühlerende, abnehmbar (verhindert Verspritzen des Destillats).
- 9 Vorlage (Platinschale).

gebracht. Trockenes Untersuchungsgut wird mit möglichst nicht mehr als 10 ml Wasser übergespült. Von wäßrigen Probelösungen sind möglichst nicht mehr als 10 ml zu verwenden; bei geringeren Mengen ergänzt man mit Wasser auf 10 ml. An weiteren Zusätzen folgen 100 mg Siliciumpulver und 15 ml 70 %ige Perchlorsäure, worauf gut durchgemischt wird (umschwenken).

Zur Bindung ev. vorliegender Chlor-Ionen gibt man 1 Tr. 5 %iger Silberperchloratlösung zu; bei höherem Chloridgehalt wird weiter Silberperchlorat zugesetzt, bis keine Ausfällung von Silberchlorid mehr erfolgt (umschwenken, Niederschlag absetzen lassen).

Um eine, durch ev. anwesendes Mangan bedingte Störung (vgl. S. 10/11) auszuschalten, setzt man unter weiterem Umschwenken 2 - 3 Tr. 3 %iger Wasserstoffperoxydlösung zu. Größere Mengen davon sind nur erforderlich, wenn die Lösung daraufhin nicht farblos, sondern rötlich bis bräunlich gefärbt ist. In diesem Fall gibt man weiter Wasserstoffperoxyd zu, bis diese Färbung verschwindet. Ein Überschuß von einigen Tropfen der Wasserstoffperoxydlösung stört den weiteren Gang der Analyse nicht.-

Bei geschlossener Dampfzuführung wird der Destillierkolben nun langsam auf 135 °C erhitzt. Erst dann leitet man aus dem inzwischen beheizten Dampfentwickler Wasserdampf ein und hält diese Temperatur durch Regulierung der Heizflamme und der Dampfzufuhr möglichst konstant (140 °C nicht überschreiten !). Die Destillationsgeschwindigkeit ist so einzustellen, daß pro Sekunde etwa 1 Tropfen Destillat übergeht. Im allgemeinen genügt es, 100 - 150 ml Destillat zu sammeln. Steht keine ausreichend große Platinschale für diese Menge zur Verfügung, so geschieht das Auffangen des Destillats in Glas- oder Porzellangefäßen, worin es als ganzes mit Natronlauge gegen Phenolphthalein eben alkalisch gemacht wird, um dann nach Abschnitt 1 b (vgl. S. 41) in einer Platinschale auf dem Wasserbad auf 1 - 2 ml eingeengt zu werden.

Unmittelbar anschließend an das auf obige Weise erhaltene Destillat (Hauptdestillat) sammelt man aus dem gleichen Probenansatz in einem der in Abschnitt 3 a (S. 45) beschriebenen Titriergefäße 40 ml weiteres Destillat (Nachdestillat). Hierin wird nach Abschnitt 3 (S. 44 - 46) auf Vollständigkeit der Destillation geprüft. Meist wird hierbei der Blindwert der Titration erhalten, da üblicherweise alles Fluor in das Hauptdestillat gelangt. Werden aber im Nachdestillat noch größere Fluormengen ermittelt, so ist die Destillation weiter fortzusetzen und das dann erhaltene Destillat (etwa weitere

100 - 150 ml) mit dem Hauptdestillat zu vereinigen. Bei nur geringem Fluorgehalt des Nachdestillats können dagegen weitere 40 ml-Fractionen gesammelt werden (meist genügen 1 bis 2 Fractionen), bis die letzte davon sich als fluorfrei erweist. Auf jeden Fall darf die Destillation erst abgebrochen werden, wenn alles Fluor überdestilliert ist. Die Ergebnisse der Zwischenprüfung(en) auf Vollständigkeit der Destillation sind bei der späteren Berechnung des Fluorgehaltes der ganzen Probe zu berücksichtigen. Ist eine derartige Störung durch verzögertes Überdestillieren von Fluor schon von Anfang an zu erwarten, etwa bei hohem Silicatgehalt der Probe, dann empfiehlt es sich, die Menge des Hauptdestillats gleich auf 300 - 400 ml zu bemessen.

Sofern für die folgende Fluorbestimmung nicht das gesamte, in der beschriebenen Weise eingeeengte Destillat benötigt wird, überführt man dieses in ein 10 oder 25 ml-Meßkölbchen, füllt mit Wasser zur Marke auf und entnimmt für die weiteren Untersuchungen aliquote Mengen dieser Lösung. Soll die Fluorbestimmung nur colorimetrisch erfolgen, so verbindet man zweckmäßig mit dem Auffüllen zur Marke eine Neutralisation mit 0,1 n-HCl oder 0,1 n-HClO₄, wobei das bereits anwesende Phenolphthalein als Indicator dient. Wird die Fluorbestimmung dagegen nur (oder auch) maßanalytisch durchgeführt, so unterbleibt diese Neutralisation.

In der Literatur wird verschiedentlich ein "Leerwert" der Destillation erwähnt. Darunter wird der Fluorgehalt eines auf vorstehende Weise erhaltenen und eingeeengten Destillats verstanden, wobei nur die Reagentien zugegeben wurden. Bei den eigenen Arbeiten wurde ein derartiger, auf nicht ganz fluorfreien Reagentien beruhender Leerwert nicht festgestellt. Sofern er sich nicht ausschalten läßt, muß er in geeigneter Weise vom Endergebnis der Fluorbestimmung in Abzug gebracht werden.

3) Eigentliche Fluorbestimmung

a) Maßanalytisches Verfahren

- 1) Reagentien:
- a) 0,01 n-Thoriumnitratlösung in Wasser;
 - b) 0,001 %ige wäßrige Lösung von Methylenblau;
 - c) Lösung von 125 mg Natriumalizarinsulfonat in 1 l Wasser; vor Gebrauch mindestens 3 Wochen stehenzulassen;
 - d) n-, 0,1 n- und 0,01 n-Perchlorsäure;
 - e) n- und 0,1 n-Natronlauge, carbonatfrei;
 - f) Natriumfluorid-Standardslösungen: Stammlösung mit 1 g/l F (= 2,2104 g/l NaF); Verdünnungen hieraus mit 10, 25, 50 und 100 mg/l F.

2) Herstellung der Vergleichsprobe: In einen 100 ml Weithals-Erlenmeyerkolben (Titriergefäß), an dem je eine Marke 40 bzw. 50 ml Inhalt anzeigt, gibt man etwa 30 ml Wasser, 0,5 ml n-Natronlauge und 2,5 ml Natriumalizarinsulfonatlösung. Der blau-violetten Lösung setzt man dann tropfenweise n-Perchlorsäure, später - bei Annäherung an den Umschlagpunkt - 0,1 n-Perchlorsäure zu, und unter Verwendung von 0,01 n-Perchlorsäure stellt man schließlich genau auf beginnende (nicht mehr rötliche) Gelbfärbung ein. Nach Zusatz von weiteren 1,8 ml 0,01 n-Perchlorsäure und 0,75 ml Methylenblaulösung füllt man mit Wasser auf 50 ml auf. Durch Zugabe der nach S. 28 als Blindwert ermittelten Menge 0,01 n-Thoriumnitratlösung wird ein rosa-violetter Farbton erreicht, der als Vergleichsfarbe bei der Titration dient; auf diesen Farbton sind die Proben mit unbekanntem Fluorgehalt zu titrieren. Die Farbvergleichsprobe ist jeweils frisch zu bereiten.

3) Vorbereitung zur Titration: Das nach Abschnitt 2 (S. 42) erhaltene alkalisch eingeeengte Destillat wird bei einem Fluorgehalt bis zu 100 µg als Ganzes in ein Titriergefäß (vgl. Abschnitt 2) gebracht. Bei höherem Fluorgehalt wird ein nach Abschnitt C 2 (S. 23) ermittelter aliquoter Teil davon mit einem Fluorgehalt von etwa 50 - 150 µg verwendet. Hierauf gibt man 0,5 ml n-Natronlauge und 2,5 ml Natriumalizarinsulfonatlösung sowie tropfenweise n-Perchlorsäure zu, bis die vorher blau- bis rotviolette Lösung deutlich gelb gefärbt ist. Nach Zusatz eines weiteren Tropfens n-Perchlorsäure füllt man mit Wasser auf etwa 40 ml auf und saugt 5 Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch die Flüssigkeit (U-Rohr mit Natronkalk sowie Waschflasche mit Wasser vorschalten). Anschließend macht man mit carbonatfreier n-Natronlauge wieder so weit alkalisch, daß die gelbe Färbung wieder nach blauviolett umschlägt und stellt nun eine eben beginnende, nicht mehr rotstichige Gelbfärbung der Lösung her, indem man tropfenweise zunächst 0,1- und dann 0,01 n-Perchlorsäure zugibt. Damit ist ein p_H -Wert von 5,5 eingestellt; den zur Titration erforderlichen p_H -Bereich von 3,4 erreicht man durch Zugabe von weiteren 1,8 ml 0,01 n-Perchlorsäure. Durch den nun folgenden Zusatz von 0,75 ml Methylenblaulösung wird die gelbe Lösung leicht grünlichgelb, wodurch ein besseres Erkennen des Titrationsendpunktes ermöglicht wird. Nach Auffüllen mit Wasser zur 50 ml-Marke wird dann sofort nach Abschnitt 4 (S. 46) titriert.

Das Durchsaugen von Luft durch die zu titrierende Lösung unterbleibt, wenn Probelösungen (etwa NaF-Standardlösungen oder 40 ml-Destillate) und Reagentien carbonatfrei sind. Es ist jedoch unbedingt erforderlich bei Titration alkalisch eingeeengter Lösungen.

4) Titration: Bis zur Farbgleichheit mit einer fluorfreien Vergleichsprobe (s. Abschnitt a 2, S. 45) läßt man aus einer Mikrobürette langsam (höchstens 1 Tropfen in 5 Sekunden) 0,01 n-Thoriumnitratlösung in die nach vorstehendem Abschnitt vorbereitete Probelösung tropfen, wobei durch Umschwenken für gute Durchmischung gesorgt wird. Kurz vor Erreichen des Titrationsendpunktes ist besonders langsames Titrieren mit kleinen Tropfen, die man von der Bürette abstreift, zu empfehlen. Beobachtung und Farbvergleich gegen weißen Unter- und Hintergrund bei gutem, diffusum Tageslicht. Auch von Tageslichtlampen von der Rückseite beleuchtete weiße Mattglasscheiben haben sich hierbei bewährt.

Die günstigste Fluoridmenge für die Titration beträgt etwa 75 - 100 µg. Mit steigendem Fluorgehalt wird die Erkennung des Titrationsendpunktes schwieriger, da zunehmendes "Ziehen" des Farbumschlags eintritt.

5) Berechnung: 1 ml 0,01 n-Thoriumnitratlösung entspricht 190 µg Fluor. Der Blindwert (Thoriumnitratzusatz zur Farbvergleichsprobe) ist vor der Berechnung vom Titrationsergebnis abzuziehen.

b) Colorimetrisches Verfahren

1) Reagentien: a) Zirkon-Alizarin-Reagens: Zu der Lösung von 150 g NaCl in 600 - 700 ml Wasser gibt man 10 ml konz. H_2SO_4 (ρ 1,84) und nach Abkühlung 30 ml konz. HCl (ρ 1,19). Als weitere Zusätze folgen - wobei jeweils gut durchgemischt wird - 75 mg $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, gelöst in 50 ml Wasser, sowie 87,5 mg Alizarin S, gelöst in 50 ml Wasser. Schließlich wird mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Das Reagens soll mindestens 4 Wochen vor Verwendung hergestellt werden.

b) NaF-Standardlösungen wie in Abschnitt a 1 (S. 44).

c) 0,1 n-HCl oder 0,1 n- $HClO_4$.

2) Aufstellung einer Eichkurve: 50 ml-Meßkolben werden mit NaF-Standardlösungen verschiedenen Gehalts in der Weise beschickt, daß eine Konzentrationsreihe von 0 - 120 µg Fluor

entsteht. Nach Zugabe von 10 ml Zirkon-Alizarin-Reagens füllt man mit Wasser zur Marke auf und mißt nach genau 2 Stunden in der 5 cm-Küvette die Lichtdurchlässigkeit bei 525 m μ (ZEISS ELKO II-Photometer mit Filter S 53).

3) Ausführung der Bestimmung: In dem nach Abschnitt 2 (S. 42 bis 44) erhaltenen eingeengten und auf 10 oder 25 ml aufgefüllten Destillat prüft man in 1 Tropfen nach Abschnitt C 2 (S. 23) auf den ungefähren Fluorgehalt. Nach dem Ausfall dieser Fluorgehaltsschätzung bemißt man den, in einen 50 ml-Meßkolben einzupipettierenden aliquoten Teil des Destillats so, daß dieser etwa 50 μ g F enthält und setzt, sofern das Destillat nicht schon als ganzes neutralisiert wurde, die zur Neutralisation erforderliche Menge 0,1 n- HCl oder 0,01 n-HClO₄ zu (ev. an einem anderen aliquoten Teil festzustellen). Die weitere Behandlung der Probe erfolgt nach Absatz 2. Nach Ablesung der Extinktion wird der zugehörige Fluorwert aus der nach Absatz 2 aufgestellten Eichkurve entnommen.

III) Fluorbestimmung in Materialien verschiedenster Herkunft und Zusammensetzung

Die vorstehend beschriebene Arbeitsmethodik zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Fluormengen wurde angewandt auf anorganisches und organisches Material verschiedenster Herkunft und Zusammensetzung, insbesondere auf Lebensmittel und Wasser. Dabei zeigte sich, daß die gegebene Arbeitsvorschrift bei Berücksichtigung der jeweils vorliegenden Verhältnisse allgemein anwendbar ist.

A) Fluorbestimmung in Reagentien und Filterpapier

1) Veraschungszusätze: Dem Fluorgehalt der für die Mikrofluorbestimmung benützten Reagentien ist besondere Beachtung zu schenken. Substanzen, die in jedem Analysengang stets in gleicher Menge verwendet werden, wirken sich durch ihren eventuellen Fluorgehalt auf die Höhe von Blind- bzw. Leerwerten aus. Da letztere ohnehin ermittelt und den Umständen entsprechend berücksichtigt werden müssen, erübrigt es sich, den Fluorgehalt solcher Reagentien besonders zu bestimmen; selbstverständlich

sind für die Fluoranalyse möglichst fluorfreie, analysenreine Chemikalien zu verwenden. Im wesentlichen sind es dagegen die bei der Veraschung von organischem Material gebrauchten Zusätze, die einerseits in wechselnder Menge zugegeben werden und andererseits häufig fluorhaltig sind.

Aus den genannten Gründen wurden die als Veraschungszusätze vorgesehenen Reagentien auf ihren Fluorgehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ p.a. "Merck" wurde schließlich nicht nur wegen seines verhältnismäßig geringen Fluorgehalts ^{1), 2)} anderen Veraschungszusätzen vorgezogen, es bewirkte im Vergleich zu Soda auch eine bessere Mineralisation. Die auf diesem Weg in das Analysenmaterial eingebrachten Fluormengen wurden bei der Berechnung der Fluorwerte jeweils entsprechend berücksichtigt.

Tabelle 4

Präparat	Einwaage g	gefundenes Fluor μg	Fluorgehalt $\mu\text{g} / 100 \text{ g}$
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ p.a. "Merck"	4,856	6,0	124
Na_2CO_3 sicc. p.a. "Merck"	3,680	7,0	190
$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ sicc. p.a. "Riedel de Haen"	4,003	11,0	275

2) Filterpapier: Filterpapier für quantitative Zwecke enthält nach der Literatur oft erhebliche Fluormengen, weshalb meist geraten wird, bei Fluorbestimmungen für eventuell erforderlich werdende Filtrationen gewöhnliches Filterpapier für qualitative Zwecke oder Watte zu verwenden ¹⁾. Zur Überprüfung dieser Angaben wurden 10 Blatt der Rundfilter von Schleicher u. Schüll Nr. 589², Durchmesser 9 cm, auf ihren Fluorgehalt untersucht. Es wurden insgesamt $4 \mu\text{g}$ F gefunden, also $0,4 \mu\text{g}$ F je

1) Th.v. Fellenberg: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 42, 158 (1951).

2) D.A. Weddle u. R.L. Maurer: Anal. Chemistry 26, 584 (1954).

Blatt. Eine derart geringe Menge liegt innerhalb der Schwankungen der normalen Analysengenauigkeit und kann unberücksichtigt bleiben.

B) Fluorbestimmung in Lebensmitteln

Es war nicht beabsichtigt, eine größere Menge verschiedener Lebensmittel auf ihren Fluorgehalt zu untersuchen, um statistisch auswertbare Durchschnittswerte zu erhalten. Vielmehr sollte an einem Hauptlebensmittel - in diesem Fall der Kartoffel - die Verteilung von Fluor innerhalb der Kartoffelknolle ermittelt werden und im Zusammenhang damit war zu prüfen, wieviel vom Fluorgehalt der Kartoffel bei küchenmäßiger Zubereitung tatsächlich mit der Nahrung aufgenommen wird. Des weiteren sollte das fluorreichste Lebensmittel, der Tee, untersucht werden, um Anhaltspunkte über die Bindungsform, in welcher Fluor im Tee vorliegt, zu gewinnen. Weitere Versuche waren auf den Fluorgehalt von Trinkwasser und Mineralwasser gerichtet.

Durch die Untersuchungen dieses Abschnitts sollten Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit der Methodik unter den verschiedenen Verhältnissen der Praxis gefunden werden sowie Hinweise bezüglich einzelner Spezialprobleme, die mit dem Vorkommen des Fluors als biogenes Element in Zusammenhang stehen. Eine erschöpfende Behandlung solcher Einzelfragen fiel nicht in den Aufgabenkreis dieser Arbeit.

1) Fluorbestimmung in Kartoffeln

Insgesamt kamen 6 verschiedene Kartoffelsorten zur Untersuchung, die unter definierten Anbaubedingungen gewonnen waren und die wir dem Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung der Justus-Liebig-Hochschule Gießen verdanken. Diese Kartoffeln waren auf Lößlehm Boden gewachsen und hatten folgende Düngerbehandlung erfahren: 45 kg/ha N; 140 kg/ha K_2O ; 45 kg/ha P_2O_5 und 250 dz/ha Stallmist. Sofort nach Erhalt wurden alle beschädigten und schlechten Knollen ausgelesen. Die Aufbewahrung und spätere Lagerung erfolgte in einem kühlen, frostfreien Keller. Die Namen und eine kurze Beschreibung dieser 6 Kartoffelsorten bringt die nachfolgende Übersicht:

Tabelle 5

Sorte	Charakterisierung durch d. liefernde Institut	Aussehen bei Erhalt Ende Oktober	Anzahl d. beschädigten und schlechten Knollen	Lager-eigen-schaften
Acker-segen	Mittelspäte bis späte Speise- u. Wirtschaftskartoffel; in Deutschland meist angebauter Sorte	Schale gelblich mit bräunl. Punkten; Augen an der Krone vereinzelt austreibend	mäßig	Nach 2 1/2 Monaten merklich ausge-trieben
Voran	Mittelspäte bis späte Speise- u. Wirtschafts-kartoffel; große Verbreitung	Etwas dunkler als Ackersegen, Schale bes. glatt, wenig anhaftende Erde. Größere Knollen langgestreckt; wenig austreibend. Von allen 6 Sorten nach dem Anschneiden am wenigsten an der Luft dunkel werdend	mäßig	Nach 5 Monaten wenig ausgetrieben. Meist nur 1 Trieb von 2 - 3 cm Länge
Heida	Mittelspäte Speisekartoffel, frühe Abreife, große Verbreitung	Aussehen ähnlich wie Ackersegen, aber schon merklich austreibend (am meisten von allen 6 Sorten)	wenig	Nach 2 1/2 Monaten stark ausgetrieben
Virginia	Mittelspäte Speisekartoffel, guter bis sehr guter Geschmack	Schale hell, z.T. abschlüpfend, nicht austreibend	verhältnismäßig viel	Nach 4 1/2 Monaten Triebe v. 0,5-10 cm Länge; Zustand relativ gut
Panther	Mittelspäte bis späte Wirtschaftskartoffel, hoher Stärkegehalt	Meist länglich, nicht austreibend	mäßig	Nach 5 Monaten meist 1-2 große, gedrungene Triebe, bis 6 cm lang im Fleisch bläulich verfärbte Stellen
Herkula	Sehr späte Wirtschafts- und Speisekartoffel; sehr hohe Knollenenerträge	Schale rötlichgelb u. rau, relativ klein; austreibend	verhältnismäßig viel	Nach 4 1/2 Monaten merklich ausge-trieben

a) Gesamtfluorgehalt: Zur Gesamtfluorbestimmung wurden von jeder der 6 genannten Kartoffelsorten mehrere Knollen von verschiedener Größe ausgewählt, mit Wasser unter Verwendung einer weichen Bürste gewaschen und an der Luft wieder abtrocknen gelassen. Die Zerkleinerung der Kartoffeln (einschließlich Schale) erfolgte in einem Starmix-Gerät; der erhaltene Brei diente zur Bestimmung der Trockenmasse (Tr.) bei 110°C sowie zur Bestimmung des Gesamtfluorgehaltes. Die erhaltenen Ergebnisse bringt Tabelle 6:

Tabelle 6

Sorte	Trockenmasse %	Fluorgehalt in	
		100 g Substanz mg	100 g Tr. mg
Ackersegen	19,28	0,068	0,352
Voran	20,70	0,045	0,218
Heida	16,63	0,056	0,337
Virginia	19,04	0,021	0,108
Panther	19,66	0,033	0,168
Herkula	22,15	0,077	0,347

Es zeigt sich, daß der an sich geringe Fluorgehalt der Kartoffeln in Abhängigkeit von der Sorte erheblichen Schwankungen unterliegt, obwohl alle 6 Sorten unter gleichen Bedingungen gezogen worden waren. Andererseits sind die gefundenen Unterschiede des Fluorgehaltes nicht so groß, daß ihnen eine besondere praktische oder biologische Bedeutung zukommen könnte. Auch zeichnen sich keine Beziehungen zwischen dem Fluorgehalt und bestimmten Eigenschaften der einzelnen Sorten ab.

Zur Kontrolle wurde auch in einer Probe der an Kartoffeln der Sorte Ackersegen haftenden Erde eine Fluorbestimmung ausgeführt. Sie ergab 7,29 mg Fluor in 100 g Trockenmasse. Dieser Fluorgehalt kann im Vergleich zum Fluorgehalt anderer Bodenproben als verhältnismäßig gering bezeichnet werden.

b) Verteilung des Fluorgehaltes innerhalb der Kartoffelknolle:

Für die nachstehend beschriebenen Versuche wurden die Kartoffeln in gleicher Art wie in vorstehendem Abschnitt a) beschrieben gereinigt und dann mit einem küchenüblichen Kartoffelschäler mit der Hand geschält. Dabei wurden alle Augen und eventuell

vorkommende kleinere schadhafte Stellen mit entfernt und dem Schalenanteil zugeschlagen. Es wurde darauf geachtet, die Kartoffeln weder besonders "sparsam", noch besonders "verschwendisch" zu schälen, also in einer Weise, wie sich dies in der Küche normal ergibt. Nach Feststellung des Gewichtes von Schalen und geschälten Kartoffeln wurden beide Partien im Starmix zerkleinert und auf ihren Fluorgehalt untersucht. Zudem wurde in jeder der so erhaltenen Proben von Kartoffelbrei bzw. Kartoffelschalenbrei der Gehalt an Trockenmasse bei 110 °C bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse bringt Tabelle 7:

Tabelle 7

Sorte	100 g Kartoffeln ergaben b. Schälén			Trockenmasse		Fluorgehalt in 100 g Substanz			
	gesch. Kartof- feln g	Scha- len g	Ver- lust g	gesch. Kartof- feln %	Scha- len %	gesch. Kartof- feln mg	Scha- len mg	gesch. Kartof- feln mg	Scha- len mg
Acker- segen	82,3	17,4	0,3	21,47	16,97	0,021	0,085	0,098	0,501
Voran	82,9	16,8	0,3	22,07	16,67	0,007	0,053	0,032	0,318
Heida	83,2	16,5	0,3	19,06	16,14	0,025	0,073	0,131	0,452
Virgi- nia	83,3	16,3	0,4	19,69	16,94	0,012	0,049	0,061	0,289
Panther	81,2	18,4	0,4	25,41	21,52	0,002	0,060	0,008	0,279

Die Sorten Ackersegen und Heida, deren Gesamtfluorgehalt gegenüber den Sorten Voran, Virginia und Panther deutlich höher lag (vgl. S. 51), ergaben auch hier wieder merklich höhere Werte. Hinsichtlich der von den anderen Sorten abweichenden Ergebnisse für die Sorte Panther ist zu sagen, daß die diesbezüglichen Untersuchungen als die letzten in der ganzen Versuchsreihe vorgenommen wurden. Diese Kartoffeln hatten also die längste Lagerzeit hinter sich und waren daher auch am meisten ausgetrocknet (hoher Gehalt an Trockenmasse). Sie waren zudem erklärlicherweise auch in schlechterem Zustand als die anderen Sorten, weshalb beim Schälen mehr weggeschnitten werden mußte (hoher Schalenanteil). Aus dieser Tatsache ergibt sich wiederum der besonders niedrige Fluorgehalt der geschälten Kartoffeln, die nahezu fluorfrei waren.

Es zeigt sich eindeutig, daß drei Viertel und mehr des Fluorgehalts der Kartoffeln bei der beschriebenen Schälweise in den Abfall gelangen und also nicht mit der Nahrung aufgenommen werden. Diese Lokalisierung der Hauptfluormenge in den äußeren Schichten der Kartoffel erinnert an die sehr ähnliche Verteilung der Phosphorsäure in der Kartoffelknolle ¹⁾.

Da in der Literatur auch die Ansicht vertreten wird, Fluor spiele eine Rolle bei der Keimung und beim Wachstum von Pflanzen ^{2), 3), 4)}, wurden von 2 der genannten Kartoffelsorten die nach dreimonatiger Einkellerung gewachsenen Triebe gesammelt, zur Entfernung anhaftenden Staubes kurz abgespült und an der Luft wieder trocknen gelassen. Das Ergebnis der daraufhin vorgenommenen Fluorbestimmungen bringt Tabelle 8 (Fluorgehalt der betreffenden Kartoffelsorte zum Vergleich in der rechten Spalte):

Tabelle 8

Sorte	Fluorgehalt in 100 g der frischen	
	Triebe mg	Kartoffeln mg
Ackersegen	0,068	0,090
Heida	0,056	0,051

Es bestehen also keine erheblichen Unterschiede zwischen dem Fluorgehalt der Triebe und dem der ganzen Kartoffel.

2) Fluorbestimmung in Tee

Der Tee ist als verhältnismäßig fluorreiches pflanzliches Produkt bekannt und nimmt in dieser Hinsicht unter den Lebensmitteln eine Sonderstellung ein. Die aus der Literatur

-
- 1) F. Lauersen: Angew. Kochwissensch. 4, 91 (1943).
 - 2) R.P. Bartholomew: Soil Sci. 40, 203 (1935); ref. in Chem. Zbl. 107, I, 414 (1936).
 - 3) L. Gisiger: Zur Kenntnis des Fluor-Ions. Dissertation Eidgen. T. H. Zürich 1931.
 - 4) V. Gorlitzer v. Mundy: Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 65, Nr. 7/8, 119 (1955).

bekanntgewordenen Angaben hierüber weichen zwar im einzelnen stark von einander ab; jedoch liegen die von verschiedenen Autoren ermittelten Fluorgehalte von Tee einheitlich weit höher als die Fluorgehalte anderer Lebensmittel. Werte zwischen 1 und 10 mg F in 100 g Tee wurden wiederholt berichtet ^{1),2),3)}; neben höheren Fluorgehalten um 15, 20 und 40 mg F in 100 g Tee findet sich sogar ein besonders hoher Wert von 176 mg F in 100 g Tee ⁴⁾. Das Fluor des Tees gelangt, wie eigene Versuche ergaben, zum größten Teil in den Aufguß. Bei starken Teetrinkern wird dadurch die mit der Nahrung aufgenommene Fluormenge beträchtlich erhöht.

a) Fluorgehalt verschiedener Teesorten: Für die eigenen Versuche wurden die in Tabelle 9 aufgeführten 4 Teesorten verwendet. Zur Ermittlung des Gesamtfluorgehaltes dieser Teesorten wurde jeweils eine größere Menge Tee pulverisiert und gut durchgemischt. Ohne diese Maßnahme war es nicht möglich, bei Doppelbestimmungen gut übereinstimmende Werte für die gleiche Teesorte zu erhalten.

Tabelle 9

Teesorte	Trockenverlust bei 110 °C %	Fluorgehalt in 100 g	
		Substanz mg	Trockenmasse mg
Darjeeling, Orange Pekoe	6,59	8,67	9,28
Ceylon, Broken Orange Pekoe	7,33	10,05	10,85
China, Keemun Congou	8,75	11,30	12,39
Assam	7,35	9,87	10,66

Trotz der großen Unterschiede in der Herkunft und Qualität dieser Teesorten weichen ihre Fluorgehalte nur verhältnismäßig wenig von einander ab.

- 1) H.C. Lockwood: Analyst 62, 775 (1937); ref. in Chem. Zbl. 109, I, 2087 (1938).
- 2) L.T. Cheng u. T.P. Chou: Chin. J. Physiol. 15, 263 (1940); ref. in Chem. Zbl. 117, I, 1639 (1946).
- 3) F.J. McClure: Publ. Health Rep. 64, 1061 (1949); ref. in Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 91, 208 (1950).
- 4) G. Bredemann, S. 19 (s. Anhang).

b) Fluorgehalt von Teeaufgüssen: Die nachfolgend beschriebenen Aufgußversuche wurden mit Assam-Tee durchgeführt und zwar mit nicht pulverisiertem Material, um gleiche Verhältnisse zu schaffen, wie sie bei der Teezubereitung normalerweise vorliegen. Dafür mußte in Kauf genommen werden, daß die je Versuch vorliegende Fluormenge gewissen Schwankungen unterlag. Die Bereitung der Teeaufgüsse erfolgte durch Verwendung von 1 g Tee auf 100 ml kochendes Wasser und 5 Minuten dauerndes Ziehenlassen, worauf die Teeblätter abgeseiht wurden. Nach Angabe verschiedener Literaturstellen kann die zur Anwendung kommende Teemenge zwischen 0,4 und 3,2 g Tee auf 100 ml Wasser schwanken und die Dauer des Ziehenlassens variiert von 3 bis 10 Minuten, je nachdem, ob ein schwächerer oder stärkerer Aufguß gewünscht wird. Daneben werden in dieser Beziehung auch Unterschiede bei verschiedenen Teesorten gemacht. Die für die eigenen Versuche gewählte Art der Aufgußbereitung kann daher als eine Art Mittelweg gelten und dürfte der am meisten geübten Praxis entsprechen. Tabelle 10 bringt die Fluorgehalte, die in den auf die genannte Weise erhaltenen Teeaufgüssen und ausgelaugten Teeblättern ermittelt wurden:

Tabelle 10

Versuch	3,0 g Tee aufgegossen mit 300 ml	Fluorgehalt				
		gesamt mg	Aufguß		ausgelaugte Blätter	
			mg	%	mg	%
1	Doppelt dest. Wasser	0,322	0,295	91,6	0,027	8,4
2	desgl.	0,315	0,273	86,7	0,042	13,3
3	Münchener Leitungswasser	0,349	0,301	86,1	0,048	13,9

Von den im Versuch 3 vorliegenden, insgesamt 0,349 mg F stammen 0,018 mg aus dem verwendeten Münchener Leitungswasser (Fluorgehalt 0,060 mg/l F), so daß nur 0,331 mg F auf die verwendeten 3,0 g Tee entfallen.

Es ergibt sich, daß das im Tee vorliegende Fluor zum größten Teil (86,1 - 91,6 %) in den Aufguß gelangt. Die Verwendung des verhältnismäßig harten Münchener Leitungswassers anstelle von destilliertem Wasser brachte keine wesentliche Veränderung dieser Verhältnisse.

c) Versuche zur Ermittlung der Bindungsform des Fluors im Tee

Der verhältnismäßig hohe Fluorgehalt des Tees legt den Gedanken nahe, daß hier besondere Bindungsverhältnisse herrschen könnten. Es war zu prüfen, ob Fluor im Tee teilweise oder ganz in organischer Bindung vorliegt. Aus der Literatur ist bereits eine Pflanze bekannt, in der sich organisch gebundenes Fluor vorfindet; es ist dies *Dichapetalum cymosum* (Südafrika), eine stark giftige Pflanze, die Fluoressigsäure enthält ¹⁾. Nun ist zwar nicht anzunehmen, daß Fluor im Tee in dieser oder einer anderen giftigen Form enthalten ist. Da jedoch die Wirkungsweise eines Elementes im Stoffwechsel weitgehend von der Bindungsform beeinflußt werden kann - für die Beziehungen zwischen Fluor und den Zähnen liegen bereits diesbezügliche Beobachtungen vor ²⁾ - erschienen die im folgenden beschriebenen Versuche gerechtfertigt, die genaueres über das Fluor des Tees erbringen sollten.

1) Extraktionsversuche mit Wasser

Wie sich bei den Aufgußversuchen gezeigt hatte, wird das Fluor des Tees durch heißes Wasser innerhalb von 5 Minuten bereits zum größten Teil gelöst. Deshalb wurde versucht, ob Fluor mit Wasser aus Tee erschöpfend extrahiert werden kann.

3 g nicht pulverisierter Assam-Tee wurden zunächst mit 100 ml doppelt destilliertem Wasser 10 Minuten lang leicht aufgekocht. Nach Dekantieren der Lösung wurde diese Behandlung mit weiteren 100 ml Wasser und anschließend noch viermal mit je 50 ml Wasser wiederholt - insgesamt also mit 600 ml Wasser, dabei war der zuletzt erhaltene Extrakt noch nicht völlig, aber doch nahezu farblos. Die Fluorbestimmung in den auf diese Weise ausgelaugten Blättern ergab, daß diese noch 17,4 µg F enthielten. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Werten, die bei der gleichen Teesorte im Rückstand eines normalen Aufgusses erhalten wurden (27,0 bzw. 42,0 µg F), so ergibt sich, daß durch die übliche Aufgußbereitung nahezu ebenso viel Fluor aus dem Tee gelöst wird, wie durch mehrmalige Extraktion. Dies wird

1) J. Marais: *Onderstepoort Jour. Vet. Sci. Animal Ind.* 18, 203 (1943) u. 20, 67 (1944); ref. bei C.W. Klingensmith: *Science (New York)* 70, 622 (1945).

2) E. Ott: *Chimia* 10, 112 (1956).

umso deutlicher, wenn man berücksichtigt, daß die in den Aufgußversuchen erhaltenen ausgelaugten Blätter nicht nachgewaschen wurden, sondern noch mit dem rund 86 % des Gesamtfluors enthaltenden Teeaufguß getränkt waren.

Mit pulverisiertem China-Tee wurden ebenfalls Extraktionsversuche unternommen, und zwar wurde hierfür eine Soxhlet-Apparatur verwendet. Die Extraktionskammer wurde dabei durch Heißluft beheizt. Das auf diese Weise erhaltene ausgelaugte Teepulver wurde anschließend einer Behandlung mit stark alkalischer Kompleixonlösung unterworfen um zu prüfen, ob ein darin verbliebener Rest an Fluor hierdurch in Lösung zu bringen sei. Die Ergebnisse dieser Versuche bringt Tabelle 11:

Tabelle 11

Einwaage mg	Wasserextrakt mg	Fluorgehalt im	
		Komplexon- extrakt mg	Teepulver nach Extr. m. Wasser u. Komplexonbeh. mg
2,827	0,301	0	0,007
2,838	nicht bestimmt	0	0,006

Auch bei dieser intensiven Extraktion mit Wasser ist also noch ein geringer Rest von Fluor im Teepulver verblieben, der durch Behandlung des Extraktionsrückstandes mit alkalischer Komplexonlösung nicht herausgelöst werden konnte. Möglicherweise ist dieses Restfluor auf Grund besonderer histologischer Verhältnisse der Einwirkung des Extraktionsmittels nicht oder nur sehr schwer zugänglich.

2) Extraktionsversuche mit organischen Lösungsmitteln

Nachdem festgestellt wurde, daß praktisch das gesamte Fluor des Tees durch Wasser gelöst werden kann, sollte durch Behandlung von Tee mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln versucht werden, Fluor bzw. fluorhaltige Verbindungen aus Tee in Lösung zu bringen. Hierbei kamen die folgenden Lösungsmittel zur Anwendung: Aether aceticus, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Toluol, Petroläther, n-Butylalkohol, Dioxan und Pyridin. Dabei wurde in keinem Fall in den erhaltenen,

mehr oder weniger grünlichbraun gefärbten Extrakten Fluor gefunden. Die genannten Lösungsmittel wurden ferner daraufhin geprüft, ob sie sich zur Auflösung von NaF eigneten: In keinem dieser Reagentien ging NaF in erfaßbarer Menge in Lösung.

3) Dialyseversuche

Es sollte versucht werden, einen Teeaufguß mit 0,982 mg/l Fluor durch Dialyse zu fraktionieren. Als Dialysemembranen dienten ein üblicher Dialysierschlauch sowie 3 verschiedene Cellophan-Membranen (Nr. 300, 400 und 600 der Firma Kalle) von unterschiedlicher Dicke. Zur Anwendung kamen jeweils 50 ml Teeaufguß mit einem Fluorgehalt von 0,049 mg. Alle hierbei erhaltenen Dialysate waren durch Teefarbstoffe deutlich gefärbt und enthielten die Hauptmenge des vorliegenden Fluors. So wurden bei der Cellophan-Membran Nr. 400 in 150 ml Dialysat nach 20-stündigem Dialysieren 0,037 mg F ermittelt, während bei der Cellophan-Membran Nr. 300 in 2 vereinigten Dialysaten von je 150 ml nach insgesamt 44-stündigem Dialysieren 0,047 mg F gefunden wurden. In ähnlicher Weise enthielten 700 ml mit dem Dialysierschlauch in 48 Stunden erhaltenes Dialysat nahezu alles Fluor, das ursprünglich im Teeaufguß enthalten war.

Sowohl das Fluor des Tees als auch dessen Farbstoffe (oder zumindest ein großer Teil davon) waren also in der Lage, die verwendeten Membranen zu passieren. Eine befriedigende Fraktionierung des Teeaufgusses war also mit dieser Arbeitsweise nicht erreicht worden.

4) Fällungsversuche

In einem durch langdauernde Extraktion mit Wasser erhaltenen Tee-Extrakt hatte sich beim Einengen ein dunkelbrauner Niederschlag gebildet. Dieser wurde durch Filtration durch einen Glasfiliertiegel und kurzes Auswaschen mit Wasser isoliert und auf seinen Fluorgehalt untersucht; dabei wurde kein Fluor gefunden. Des weiteren wurden aus einem Teeaufguß nach der Vorschrift des Handbuches der Lebensmittelchemie ¹⁾ die Gerbstoffe mit Kupferacetat ausgefällt, abfiltriert und die Gerbstofffällung auf ihren Fluorgehalt geprüft. Auch dieser

1) J. Tillmans u. R. Strohecker: Handbuch d. Lebensmittelchemie, Band VI, S. 125; Berlin 1934.

Niederschlag enthielt kein Fluor, so daß gesagt werden kann, daß das Fluor des Tees nicht an die Teegerbstoffe gebunden ist.

5) Adsorptionsversuche an Kohle

Die folgenden Lösungen wurden mit je 1 g Aktivkohle behandelt und nach 24 Stunden die Kohle durch Filtration von den Lösungen wieder abgetrennt:

- a) 50 ml doppelt destilliertes Wasser;
- b) 50 ml NaF-Lösung mit einem Fluorgehalt von 50 µg;
- c) 50 ml Teeaufguß mit einem Fluorgehalt von 48 µg.

Beim Abfiltrieren der Kohle zeigte sich, daß diese aus dem Teeaufguß - im Gegensatz zu den beiden anderen Versuchen - nur schwer zu entfernen war. Erst beim nachfolgenden Eindampfen des Filtrats erfolgte eine Zusammenballung der restlichen Kohlepartikel, die das Filter zunächst passiert hatten. Sie wurden dann in einer zweiten Filtration entfernt. Die Teefarbstoffe waren an die Kohle gebunden worden. In jedem der erhaltenen Filtrate wurde der Fluorgehalt bestimmt. Es wurden gefunden:

- | | |
|---|----------|
| a) Im Filtrat des doppelt destillierten Wassers | 0 µg F; |
| b) " " der NaF-Lösung | 25 µg F; |
| c) " " des Teeaufgusses | 47 µg F. |

Nach Angaben der Literatur ¹⁾ wird Fluorid, also anorganisch gebundenes Fluor an Kohle adsorbiert und zwar doppelt so stark wie Chlorid. Diese Adsorption hat auch im obigen Versuch b stattgefunden, indem die Hälfte der Fluormenge gebunden wurde. Dagegen wurde aus dem etwa gleich viel Fluor enthaltenen Teeaufguß praktisch kein Fluor adsorbiert. Dies läßt sich aus der starken Adsorption der Teefarbstoffe und wohl auch anderer organischer Teebestandteile an der Kohle erklären, wodurch offenbar die Adsorptionsfähigkeit der Kohle für Fluor aufgehoben wurde.

6) Flüchtigkeit des Teefluors

Durch das Trocknen von Tee im Trockenschrank bei 110 °C erfuhr dessen Fluorgehalt keine Minderung. Demnach kann Fluor

1) O. Eichler: Handb. d. experim. Pharmakologie, Bd. 10, S. 97; Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950.

im Tee nicht in einer bei dieser Temperatur flüchtigen Verbindung vorliegen.

Die beschriebenen Versuche über die Bindungsform des Fluors im Tee erbrachten zwar keinen sicheren Beweis für das Vorliegen einer anorganischen oder organischen Bindung. Aus der Summe der erhaltenen einzelnen Befunde ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß Fluor im Tee nicht in organischer, sondern in anorganischer Bindung enthalten ist. Trotz seiner guten Löslichkeit in heißem Wasser könnte es theoretisch auch als CaF_2 vorliegen, wie sich aus folgender Überlegung ergibt: Bei Bereitung eines Teeaufgusses aus 10 g Tee (mit einem Fluorgehalt von z.B. 10 mg in 100 g) und 1 Liter Wasser trifft 1 mg F auf 1 Liter Wasser. Die Löslichkeit des CaF_2 beträgt jedoch 16 - 18 mg, entsprechend 7,8 bis 8,8 mg F je Liter Wasser und liegt bei der, bei der Teeaufgussbereitung herrschenden Temperatur noch höher. Demnach bleibt auch bei Herstellung stärkerer Teeaufgüsse und Verwendung fluorreicherer Teesorten noch über einen weiten Bereich die Möglichkeit, eventuell als CaF_2 vorliegendes Fluor theoretisch vollständig aufzulösen. Auch bei Verwendung sehr harten Wassers dürfte kaum mit der Erreichung des Lp für CaF_2 und somit einer Zurückdrängung der Löslichkeit zu rechnen sein.

3) Fluorbestimmung in Wasser

Die Rolle des Trinkwassers als Fluorquelle für den Organismus wurde bereits im Zusammenhang mit den Fluoroseerkrankungen und der Zahnkaries erörtert. Es ist daher erklärlich, daß über Fluorbestimmungen in Wasser bereits eine umfangreiche Literatur mit einer großen Zahl von Analyseergebnissen vorliegt, die allerdings z.T. mit älteren, anfechtbaren Methoden erhalten wurden. Darüber hinaus sind viele bisher noch nicht untersuchte Wässer noch auf ihren Fluorgehalt zu prüfen, und sofern Maßnahmen zu einer Fluoridierung des Trinkwassers - wie in Amerika - in großem Umfang durchgeführt werden sollten, so erfordern diese eine dauernde Überwachung des Fluorgehaltes im Wasser.

Häufig werden für die Fluoranalyse in Wasser vereinfachte colorimetrische Verfahren beschrieben, bei denen das Fluor unmittelbar in dem zu untersuchenden Wasser bestimmt wird,

ohne es vorher durch Destillation abzutrennen. Für eine exakte Ermittlung des Fluorgehaltes kann jedoch auf die Destillation nicht verzichtet werden. Nur dann hat man die Gewißheit, daß keine Verfälschung der Ergebnisse durch andere Inhaltsstoffe des Wassers eintreten kann. Zudem bietet sich durch die mit der Destillation verbundene Fluoranreicherung auch die Möglichkeit, auf direktem Wege nicht mehr erfaßbare Fluormengen noch einwandfrei zu bestimmen. Für Mineralwässer mit ihrem erhöhten Gehalt an gelösten Stoffen gelten diese Gesichtspunkte in verstärktem Maße.

Die sogenannten "direkten Methoden" behalten daneben ihren Wert für orientierende Schnelluntersuchungen oder für die Kontrolle eines fluoridierten Trinkwassers in der Wasserwerkse Praxis. Im letzteren Fall ist man auf eine rasch durchführbare direkte Bestimmung angewiesen. Aber auch dann sollte in gründlicher Vorarbeit die zu wählende Bestimmungsmethode den vorliegenden örtlichen Verhältnissen angepaßt und durch Vergleich mit den Ergebnissen der Destillationsmethode, wie sie vorstehend (S. 42) beschrieben wurde, belegt werden. Da im allgemeinen ein in seinen Hauptbestandteilen bekanntes und zumeist auch annähernd konstant bleibendes Wasser vorliegt, sind unter diesen Voraussetzungen auch mit "direkten Methoden" zuverlässige Ergebnisse zu erzielen. Das beschriebene Verfahren zur colorimetrischen Fluorbestimmung mittels Zirkon-Alizarin-Farblack eignet sich gut für derartige Zwecke.

Im allgemeinen bietet die Fluoranalyse in Wasser weniger Schwierigkeiten als in anderem, insbesondere in organischem Material. Der - gegebenenfalls unter Alkalizusatz - erhaltene Abdampfrückstand des Wassers kann in den meisten Fällen ohne besondere Vorbehandlung der Perchlorsäure-Wasserdampfdestillation unterworfen werden.

Verfahren bei Anwesenheit großer Chloridmengen

Ein hoher Chloridgehalt, wie er z.B. in manchen Mineralwässern und Solen vorliegt, kann allerdings Anlaß zu Komplikationen geben, die bereits (vgl. S. 10) beschrieben wurden. Gleiches gilt sinngemäß auch für anderes Untersuchungsmaterial mit hohem Chloridgehalt und deshalb vor allem auch für die Fluorbestimmung in Kochsalz. Hier ist es angebracht, Fluor vor der Perchlorsäure-Wasserdampfdestillation von der Hauptmenge

des anwesenden Chlorids zu trennen. Der Versuch, Fluor in Form einer schwerlöslichen Verbindung aus stark chloridhaltiger Lösung auszufällen, führt jedoch gerade bei geringen Fluormengen zu keinem Erfolg. Der umgekehrte Weg der Beseitigung von Chlorid als AgCl würde einen hohen Aufwand an Silber Salz erfordern; außerdem ist damit zu rechnen, daß bei der Ausfällung sehr großer Mengen von AgCl aus Lösungen mit geringem Fluorgehalt ein Teil des Fluors mit dem AgCl ausgefällt wird. Dies beweisen eigene Versuche, bei denen aus 10 %iger NaCl -Lösung, die 2 mg/l Fluor enthielt, alles Chlorid als AgCl ausgefällt und im Filtrat der Fluorgehalt bestimmt wurde. Es ergab sich, daß nur etwa 80 % des ursprünglich vorhandenen Fluors wiedergefunden werden konnten.

Als brauchbarste Methode zur Überwindung dieser Schwierigkeiten erschien die Mitfällung von Fluorid bei der Bildung größerer Mengen eines geeigneten Niederschlags in der fluorhaltigen Lösung.

Diesbezügliche Versuche wurden bereits vereinzelt beschrieben, wobei die erzielten Ergebnisse allerdings nicht immer zufriedenstellend waren. So bezeichnet v. Fellenberg die in seinen Versuchen erreichte Adsorption von Fluor an einen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Niederschlag als unvollständig ^{1), 2)}. Gericke und Kurmies ³⁾ kochen Salzlösungen zur Fluorabtrennung mit Tricalciumphosphat auf, wobei der darin enthaltene Hydroxylapatit Fluor unter Bildung von Fluorapatit aufnimmt. Aber auch die letztgenannten Autoren erhielten mit ihrer Methode zum Teil unbefriedigende Ergebnisse, da die Fluorbindung im Hydroxylapatit, anscheinend in Abhängigkeit von Begleitonen, mit unterschiedlichem Wirkungsgrad erfolgte. Ein auf ähnlicher Grundlage arbeitendes Verfahren wurde neuerdings von Knappwost ⁴⁾ beschrieben, wobei Fluor an einen als Ionenaustauscher wirkenden Hydroxylapatit gebunden und später mit Schwefelsäure wieder abgelöst wird.

Eigene Versuche zur Abtrennung und Anreicherung von Fluor aus stark salzhaltigen Lösungen wurden nach der vorstehend zitierten Methode von v. Fellenberg unternommen. Dabei wurden starke NaCl -Lösungen als Versuchslösungen verwendet. Diese Versuche bestätigten zunächst die Erfahrungen des genannten Autors: In 50 ml 10 %iger NaCl -Lösung, die 100 µg F enthielt, wurde durch Zugabe von 0,65 g $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ (gelöst

1) Th. v. Fellenberg: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 39, 124 (1948).

2) Th. v. Fellenberg u. M. Potterat: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 40, 146 (1949).

3) S. Gericke u. B. Kurmies: Z. anal. Chemie 132, 335 (1951).

4) A. Knappwost: Angew. Chemie 68, 371 (1956).

5 ml Wasser) und alkalisch machen mit n-Natronlauge einen Niederschlag von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erhalten, der 83 μg von den insgesamt vorliegenden 100 μg F enthält.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß das für diese Versuche verwendete analysenreine $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ geringe Menge Fluor enthält, wurden ähnliche Versuche mit fluorfreiem $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Dabei wurde die Ausfällung des Calciums entweder wieder mit n-Natronlauge oder durch 5 %ige Sodalösung vorgenommen - der mit Sodalösung erhaltene Niederschlag erwies sich bei der weiteren Verarbeitung als etwas besser zu handhaben als der mit Natronlauge erzeugte. Als Ergebnis dieser Versuche zeigte sich, daß einmalige Fällung noch hier nur einen Teil, nämlich 48 % des vorliegenden Fluors enthält. Bei Wiederholung des Fällungsvorganges wurden bereits 91 % des Fluors vom Niederschlag aus der Lösung mit ausgefällt und bei dreimaliger Fällung wurde schließlich alles Fluor erfaßt. Es ist anzunehmen, daß auch Niederschläge von Magnesiumhydroxyd oder Calciumphosphat, die man in ähnlicher Weise in konzentrierten Salzlösungen erzeugt, die darin enthaltenen kleinen Fluormengen quantitativ mit ausfällen, sofern die Fällungsreaktion einigemal wiederholt wird.

Hieraus ergibt sich für die Fluorbestimmung in Kochsalz oder in Mineralwässern mit hohem Chloridgehalt folgende Vorbereitung des Untersuchungsgutes:

Zu der etwa 10 - 20 %igen Kochsalzlösung bzw. zu dem eventuell eingeeengten Mineralwasser (mit etwa ähnlichen Konzentrationsverhältnissen) gibt man 1 ml einer Calciumchloridlösung, die 40 g $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml enthält. Durch weitere Zugabe von 5 %iger Sodalösung und kurzes Erhitzen wird Calcium ausgefällt; den Niederschlag läßt man absitzen oder man zentrifugiert. Diesen Vorgang wiederholt man noch zwei- bis dreimal, worauf die überstehende Flüssigkeit so weit als möglich abgesaugt wird. Damit ist das Fluor von der Hauptmenge des störenden Chlorids abgetrennt. Durch kurzes einmaliges Auswaschen der Fällung kann deren Chloridgehalt noch weiter verringert werden. Der Niederschlag wird zur weiteren Behandlung nach der auf S. 42 gegebenen Arbeitsvorschrift in den Destillierkolben verbracht, wobei zur Bindung des verbliebenen Chlorids bei der Perchlorsäure-Wasserdampfdestillation nur noch ein verhältnismäßig kleiner AgClO_4 -Zusatz erforderlich ist.

Die nachstehende Tabelle 12 bringt eine Zusammenstellung der bei der Fluorbestimmung in verschiedenen Wässern ermittelten Fluorgehalte:

Tabelle 12

Bezeichnung des Wassers	Vorwaltende Bestandteile	Feste gelöste Bestandt. g/l	pH-Wert	Fluor-gehalt mg/l
Münchener Leitungswasser am 23.11.1953 " 3.12.1953 " 7.12.1953 " 30.6.1954 " 1.7.1954	$\text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{HCO}_3^-$	0,462	7,37	0,062 0,061 0,060 0,061 0,060
Quelle in Altensberg (Allg.)	$\text{Ca}^{++}, \text{HCO}_3^-$	0,457	7,39	0,022
Auerquelle Bissingen (Schwaben)	$\text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{HCO}_3^-$	0,491	7,26	0,676
Reichenhaller Mineralquellen				
Kaiser Karl-Quelle (Trinksole)	Na^+, Cl^-	5,67	-	0,102
Edelquelle (Badesole)	Na^+, Cl^-	246,2	-	0,110
Mineralquelle Künzing (Niederbayern)	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{HCO}_3^-$	1,322	7,59	6,51
Wiesseer Mineralquellen ¹⁾				
König Ludwig III.-Quelle, August 1953	Na^+, Cl^-	13,49	7,90	13,88
desgl., Juli 1956	"	-	-	17,42
Wilhelmina-Quelle, August 1953	Na^+, Cl^-	13,46	8,05	13,93
desgl., Juli 1956	"	-	-	17,20
Wölsendorfer Grubenwässer				
Grube Hermine 150 m - Sohle 180 m - Sohle 210 m - Sohle	Grubenabwässer eines Bergwerks, in dem Flußspat gewonnen wird			5,58 6,18 2,09 4,25

1) Jod- und schwefelhaltige Kochsalzquellen.

Z u s a m m e n f a s s u n g

- 1) Für die quantitative Bestimmung kleiner Fluormengen in Lebensmitteln und Wässern wurden in Anlehnung an Methoden der Literatur empfindliche und zuverlässige Verfahren ausgearbeitet; sie beruhen auf einer Abtrennung des Fluorids von anderen Mineralstoffen durch Destillation in einer Spezialapparatur und nachfolgender maßanalytischer Bestimmung mittels Thoriumnitrat und Natriumalizarinsulfonat als Indicator bzw. auf der Bleichung des Zirkon-Alizarin-Farblackes durch Fluorid und Auswertung im lichtelektrischen Colorimeter.- Zur Vermeidung von Störungen der Fluorbestimmung bei Anwesenheit großer Mengen von Chlorid (Beispiele: Speisesalz, chloridreiche Mineralwässer) wurde ein Verfahren zur Abtrennung des Chlorids vor der eigentlichen Bestimmung des Fluors ausgearbeitet.
- 2) Für den qualitativen Nachweis und die orientierende Schätzung kleiner Fluormengen vor ihrer quantitativen Bestimmung wurde eine einfache und mit geringem Zeitaufwand durchführbare Methode unter Benützung der Ausbleichung des Zirkon-Hämatoxylin-Farblackes durch Fluorid im Tüpfeltest entwickelt.
- 3) Diese Methoden wurden auf Lebensmittel verschiedener Art angewendet. Bei Kartoffeluntersuchungen zeigte sich, daß der Fluorgehalt vor allem in den äußeren Schichten lokalisiert ist und daher die Hauptmenge durch den Schälabfall schon vor der küchenmäßigen Zubereitung verloren geht.- Der einheitlich hohe Fluorgehalt verschiedener Teesorten befindet sich nach der üblichen Aufgüßbereitung zum größten Teil gelöst im Getränk. Es ergab sich mit hoher Wahrscheinlichkeit, daß das Fluor des Tees in anorganischer Bindungsform vorliegt.- Auch auf Wässer und Mineralwässer wurde das ausgearbeitete Bestimmungsverfahren angewendet, wobei besonders bei den letzteren z.T. hohe Werte gefunden wurden, die schon im Hinblick auf die kurmäßige Anwendung von Interesse sind.

A n h a n g

B u c h s c h r i f t t u m

- G. Bredemann: Biochemie und Physiologie des Fluors und der industriellen Fluor-Rauchschiiden; Berlin 1951.
- R. Klement: Teil "Fluor" im Handbuch der analytischen Chemie III, Band VII a α / I, S. 132 - 245; Berlin - Göttingen - Heidelberg 1950.
- H. Nömmik: Fluorine in Swedish Agricultural Products, Soil and Drinking Water; Stockholm 1953.
- K. Roholm: Fluorine Intoxication; Kopenhagen - London 1937.



Lebenslauf

Am 2. November 1917 wurde ich als Sohn des Buchhalters Josef Indinger und seiner Ehefrau Katharina, geb. Schmid, in Gauting bei München geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Gauting in den Jahren 1924 - 1928 besuchte ich von 1928 - 1934 die Realschule Pasing und anschließend von 1934 - 1937 die Rupprecht-Oberrealschule München, deren Reifezeugnis ich im Februar 1937 erhielt. Mein Wohnort bis zu diesem Zeitpunkt war Gauting.

Kurz nach dem Abitur erfolgte meine Einberufung zum Reichsarbeitsdienst und im November 1937 wurde ich zur Wehrmacht eingezogen. Meine Militärzeit endete 1945 nach vorausgegangener Verwundung in der Gefangenschaft, aus der ich im August 1945 entlassen wurde.

Nach der Rückkehr nach München, das nun mein Wohnort wurde, begann ich im Juli 1946 an der Universität München mein naturwissenschaftliches und lebensmittelchemisches Studium, das ich mit dem Staatsexamen für Lebensmittelchemiker im November 1952 abschloß. In den Jahren 1953 - 1956 war ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Seit 15. Januar 1957 bin ich als Lebensmittelchemiker im Laboratorium Prof. Thaler an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München angestellt.

